UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA
Programa de Pós-Graduação em Química

Gustavo Frigi Perotti

**“Nanocompósitos Orgânico-Inorgânicos de
Polímero Biodegradável e Estruturas Lamelares”**

Versão corrigida da Tese defendida

São Paulo

Data do Depósito na SPG:

06/05/2013

Gustavo Frigi Perotti

**“Nanocompósitos Orgânico-Inorgânicos de
Polímero Biodegradável e Estruturas Lamelares”**

*Tese apresentada ao Instituto de
Química da Universidade de São
Paulo para obtenção do Título de
Doutor em Química*

Orientadora: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino

São Paulo

2013

Ficha Catalográfica

Elaborada pela Divisão de Biblioteca e
Documentação do Conjunto das Químicas da USP.

Perotti, Gustavo Frigi
P453n Nanocompósitos orgânico-inorgânicos de polímero biodegradável
e estruturas lamelares / Gustavo Frigi Perotti. -- São Paulo, 2013.
184p.

Tese (doutorado) – Instituto de Química da Universidade de
São Paulo. Departamento de Química Fundamental.
Orientador: Constantino, Vera Regina Leopoldo

1. Composto inorgânico lamelar 2. Química de materiais
3. Química de intercalação 4. Argila 5. Polímeros 6. Amido I. T.
II. Constantino, Vera Regina Leopoldo, orientador.

546 CDD

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
INSTITUTO DE QUÍMICA

“Nanocompósitos orgânico-inorgânicos de polímero biodegradável e estruturas lamelares”

GUSTAVO FRIGI PEROTTI

Tese de Doutorado submetida ao Instituto de Química da Universidade de São Paulo como parte dos requisitos necessários à obtenção do grau de Doutor em Ciências – Programa: Química.

Aprovado (a) por:

Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino
(Orientadora e Presidente)

Prof. Dr. Yoshio Kawano
IQ - USP

Prof. Dr. Koiti Araki
IQ - USP

Prof. Dr. Jairo Trento
UFV

Prof. Dr. Marcos Augusto Bizeto
UNIFESP – Diadema

SÃO PAULO
17 de maio de 2013

*Dedico este trabalho à minha mãe Sônia e à minha
segunda mãe Benê pelo amor incondicional e por me
tornarem quem sou.*

AGRADECIMENTOS

- Ao povo brasileiro, que através do pagamento de seus impostos, permitiu a conquista de minha formação acadêmica.
- A Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, por ter acreditado no meu potencial e por ter me auxiliado desde a época da iniciação científica. Tudo que pude conquistar, vivenciar e aprender durante meus estudos, devo à você.
- A FAPESP, que através de Projetos Temáticos permitiu a viabilidade de nossos estudos.
- Ao CNPq pela concessão da bolsa de Doutorado que permitiu a minha estadia longe de casa.
- A CAPES pela concessão da bolsa de Doutorado Sanduíche que auxiliou na minha melhora profissional e também pessoal.
- A minha família, em especial meus irmãos Gilberto, Isabela e Melissa pelo apoio, carinho, amizade e compreensão.
- A Gláucia e sua família, por ter permitido que eu fizesse parte de suas vidas e por todo o apoio e carinho que me dão.
- Ao Prof. Dr. Rafael A. Auras, do departamento School of Packaging, da Michigan State University (EUA), que me acolheu de braços abertos em seu laboratório durante minha estadia em East Lansing.
- A Profa. Dra. Ana Maria C. Ferreira (IQ-USP) por ceder seu laboratório para o desenvolvimento deste trabalho e pela ajuda.
- A Dra. Duclerc F. Parra (IPEN) pela concessão do amido de mandioca utilizado durante os estudos realizados no Brasil.

- Aos doutorandos Filipe e Claudio que me auxiliaram nos experimentos de Potencial Zeta e Espectroscopia Raman, além dos momentos de discussão científica e de descontração. Agradeço também a seus respectivos orientadores, Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini (IQ-USP) e Prof. Dr. Hernán Chaimovich (IQ-USP) por cederem seus laboratórios e ajudarem com este projeto de pesquisa.
- Ao M.S. João Gargalaka (IQ-USP e UNIPAC) pela ajuda com os ensaios de tração e pela amizade.
- Aos Profs. Drs. Ana L. Shiguihara, Jairo Tronto, Jorge A. Jr. e Marcos Bizeto pela amizade e pelo auxílio nas discussões durante o desenvolvimento de trabalho.
- Aos meus amigos de laboratório Alfredo, Ana Paula, Caroline, Danilo, Laura, Michele, Paulo, Rafael, Vaeudo, Vanessa e Vanessinha pela amizade e ajuda durante o desenvolvimento deste trabalho e pelos momentos de descontração e confraternização.
- A Cida e ao Ricardo pelo excelente apoio técnico e pela amizade.
- Aos amigos do Instituto, Andréa, Cléia, Douglas, Iguatinã, João, Lincoln, Lucas e Rodrigo pela amizade, ajuda e momentos de descontração e confraternização.
- Aos amigos Ajay, Carlos, Edgar, Kang, Hayati, Jing, Lee, Ning, Siyuan, Sukeewan, Tuan e Turk por me acolherem, pela ajuda técnica, pelo apoio, por me mostrarem um pouquinho dos EUA em nossas viagens e pelos momentos de descontração.
- Aos amigos Brent, Brian, Elyse, Jesus, Matt, Travis e Shelby, por me acolherem em sua República durante minha estadia em East Lansing, pela ajuda e pelos ótimos momentos de descontração.
- A todos, que de forma direta ou indireta, contribuíram para o desenvolvimento deste trabalho.

Agradeço todas as dificuldades que enfrentei; se não fosse por elas, eu não teria saído do lugar. As facilidades nos impedem de caminhar. Mesmo as críticas nos auxiliam muito.

Chico Xavier

RESUMO

Perotti, G. F. **Nanocompósitos Orgânico-Inorgânicos de Polímero Biodegradável e Estruturas Lamelares**, 2013, 184p / Tese de Doutorado - Programa de Pós-Graduação em Química. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

O presente trabalho de Doutorado tem como objetivo investigar a influência de materiais lamelares prístinos e modificados e a influência de diferentes rotas sintéticas nas propriedades físico-químicas do amido termoplástico, utilizando glicerol como plastificante. Para tanto, empregou-se para a produção dos materiais híbridos uma argila sintética da família das hectoritas (Laponita RD) na forma prístina e também modificada com íons berberine e carnosina, além de um hidróxido duplo lamelar (HDL) constituído por íons $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ intercalado com carboximetilcelulose (CMC).

O amido e o material lamelar foram combinados, utilizando as metodologias de *casting* e extrusão, nas concentrações de 2,5 e 5,0 % (m/m) de argila ou HDL com relação ao polissacarídeo. Já quantidade de plastificante empregada foi variável, dependendo da rota de preparação empregada, sendo de aproximadamente 20 % (m/m) via *casting* e 30 % (m/m) via extrusão com relação ao amido.

Conforme mostram os difratogramas de raios X dos filmes obtidos pelo método *casting*, todos os filmes contendo argila em sua composição exibem um sinal largo de difração na região de baixo ângulo de 2θ , embora pouco intenso, indica a existência de certa quantidade de nanocompósito do tipo intercalado. Já para os materiais obtidos via extrusão, os sinais de difração em baixo ângulo são consideravelmente alargados e muito pouco intensos.

A propriedade térmica do amido termoplástico foi piorada em todos os casos estudados nos materiais contendo argila ou HDL em sua composição. A presença de carga inorgânica na formulação dos materiais híbridos preparados não retardou o processo de decomposição não-oxidativo do amido. A presença de uma maior quantidade de glicerol nos materiais obtidos por extrusão resultou em uma antecipação ainda maior no principal evento de perda de massa, em comparação com os mesmos materiais obtidos via *casting*.

Devido à alta característica hidrofílica do amido, materiais lamelares intercalados com espécies que possuem maior caráter hidrofílico, como a Laponita prístina (contendo apenas íons Na^+) e a carnosina mostraram uma melhor dispersão pela matriz polimérica, através da análise por técnicas de microscopia. Adicionalmente, observou-se uma melhor homogeneidade de distribuição da fase lamelar na fase polimérica nos filmes obtidos por *casting* em comparação com os materiais obtidos por extrusão.

Os resultados mecânicos de todos os materiais híbridos analisados mostram tendências pouco conclusivas com relação ao amido termoplástico. Em geral, observa-se uma melhora muito sutil na máxima resistência a tração com a presença de material lamelar na composição dos materiais testados, além de uma diminuição na elongação máxima. Da mesma forma, a permeabilidade a gases dos filmes contendo argila ou HDL em sua composição mostrou resultados pouco conclusivos com relação ao amido termoplástico, geralmente exibindo uma redução modesta na permeabilidade.

A investigação do perfil de biodegradação dos materiais contendo fase lamelar em sua composição mostrou que apenas a amostra contendo Laponita modificada com carnosina obtida por extrusão foi capaz de retardar significativamente a conversão do carbono das cadeias poliméricas em CO_2 , com relação ao amido termoplástico.

Palavras-chave: nanocompósitos, materiais híbridos, amido termoplástico, argilas, hidróxidos duplos lamelares, química de intercalação, materiais lamelares.

ABSTRACT

Perotti, G. F. **Organic-Inorganic Nanocomposites Based on Biodegradable Polymer and Layered Structures**, 2013, 184p / PhD Thesis - Graduate Program in Chemistry. Instituto de Química, Universidade de São Paulo, São Paulo.

This present Thesis aimed to investigate the influence of pristine and modified layered materials and the influence of different preparation routes on the physicochemical properties of thermoplastic starch, using glycerol as plasticizer. To reach this goal, it was used to produce hybrid materials a synthetic clay belonging to the hectorite family (Laponite RD) in both pristine form and modified with berberine and carnosine ions and also a layered double hydroxide (LDH) comprised of $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ ions intercalated with carboxymethylcellulose (CMC).

Both starch and the layered material were combined using casting and extrusion methodologies, using concentrations of 2.5 and 5.0 % (w/w) of clay or LDH relative to starch. The amount of plasticizer utilized was variable, depending on the preparation route employed. It was used approximately 20 % (w/w) of glycerol on casting route and 30 % (w/w) on extrusion route relative to starch.

According to X ray diffractograms of the films obtained by casting route, all hybrid films that contain clay in their composition exhibit a large diffraction signal at low 2θ angle values, albeit its low intensity, indicates the existence of a certain contribution of a intercalated nanocomposite. On the other hand, the hybrid materials obtained through extrusion method, these low angle diffraction signals are very broad and possess very low intensity.

The thermal properties of thermoplastic starch were worsened in all studied cases after combined with clay or LDH. The presence of inorganic filler on the formulation of hybrid materials does not postpone the beginning of the non-oxidative decomposition process of starch. A higher amount of glycerol on the final materials obtained through extrusion resulted in an even greater anticipation on the main mass loss event in comparison to the analogous materials obtained using casting technique.

Due to the high hydrophilic nature of starch, layered materials intercalated with ionic species that show higher hydrophilicity such as pristine Laponite (containing solely Na^+ ions) and carnosine exhibited better dispersion through the polymer matrix, after being analyzed with microscopic techniques. Additionally, it was observed a higher homogeneity of distribution of the layered phase over the polymer phase on the films obtained through casting in comparison to the materials obtained through extrusion.

The tensile tests of all analyzed hybrid materials show a poorly conclusive trend in comparison to thermoplastic starch. In general, it was observed a subtle improvement on the maximum tensile strength of the materials containing layered material in their composition and also a decrease in the maximum elongation. In a same trend, gas permeability of the films was poorly conclusive in comparison to thermoplastic starch, generally resulting in a subtle reduction of permeability values.

The investigation of biodegradation profile of the materials containing inorganic filler show that only Laponite modified with carnosine ions was able to postpone significantly the conversion of carbon from the polymer chains to CO_2 in comparison to thermoplastic starch.

Keywords: nanocomposites, hybrid materials, thermoplastic starch, clays, layered double hydroxides, intercalation chemistry, layered materials.

Lista de Ilustrações

Figura 1: Estruturas químicas da amilose (esquerda) e da amilopectina (direita)	30
Figura 2: Níveis básicos da estrutura do amido, conforme Gallant e colaboradores	31
Figura 3: Representação do processo de ruptura da estrutura de dupla hélice no amido. Adaptado de Waigh e colaboradores	33
Figura 4: Representação de estruturas 0, 1, 2 e 3-D de acordo com o número de dimensões na escala nanométrica. Adaptado de Aliofkhazraei e colaboradores	37
Figura 5: Definição de termos em sistema lamelar (a); superfície interna e externa em um agregado de lamelas dispostas “face a face” (b), segundo Constantino	38
Figura 6: (A) Principais níveis de organização de um filossilicato: agregado, partícula primária e lamela; (B) esquema simplificado dos três principais tipos de compósitos: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. Adaptado de Avérous e Pollet	40
Figura 7: Representação espacial da estrutura da hectorita, uma argila esmectita. Adaptada de Perotti e colaboradores	44
Figura 8: Representação estrutural da brucita. Extraído de	45
Figura 9: Representação estrutural de um hidróxido duplo lamelar	46
Figura 10: Estrutura química do cátion berberine	51
Figura 11: Estrutura química da carnosina	53
Figura 12: Estrutura química da carboximetilcelulose	56
Figura 13: Fluxograma de preparo dos compósitos por <i>casting</i>	72
Figura 14: Fluxograma de preparo dos compósitos por extrusão	76
Figura 15: Difractogramas de raios X da amilose (preto), amido em pó (azul), amilopectina (vermelho), amido termoplástico B (verde) e Laponita RD (laranja)	77

Figura 16: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 2,5 % A (azul), AmidoLap 2,5 % B (verde), AmidoLap 5,0 % A (ciano), AmidoLap 5,0 % B (laranja) e Laponita prístina (magenta)	79
Figura 17: Curvas TGA do amido em pó (preto), amido termoplástico A (azul), amido termoplástico B (verde), glicerol (laranja) e Laponita prístina (cinza). Fluxo de ar sintético de 50 mL.min ⁻¹	81
Figura 18: Curvas TGA do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (verde) e AmidoLap 5,0 % B (laranja). Fluxo de ar sintético de 50 mL.min ⁻¹	83
Figura 19: Valores de tan δ do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 5,0 % A (azul) e AmidoLap 5,0 % B (verde)	84
Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de amido (superior esquerda), amido termoplástico B (superior direita), AmidoLap 2,5 % B (inferior esquerda) e AmidoLap 5,0 % B (inferior direita)	86
Figura 21: Máxima resistência à tração do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (magenta), AmidoLap 5,0 % B (verde)	87
Figura 22: Elongação máxima do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (magenta), AmidoLap 5,0 % B (verde)	88
Figura 23: Módulo de elasticidade do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (magenta), AmidoLap 5,0 % B (verde)	89

Figura 24: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da amostra AmidoLap 5,0 % B	90
Figura 25: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (magenta), AmidoLap 5,0 % B (verde)	91
Figura 26: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (magenta), AmidoLap 5,0 % B (verde)	92
Figura 27: Isotermas de sorção de água do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 5,0 % B (azul) e Laponita prístina (verde)	93
Figura 28: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % (azul), LPN-Berb (laranja) e Laponita prístina (verde)	95
Figura 29: Curvas TGA dos filmes AmidoLap 5,0 % B (preto) e AmidoLPN-Berb 5 % (vermelho), do híbrido LPN-Berb (azul) e do hemissulfato de berberine (verde)	97
Figura 30: Espectros eletrônicos UV-Vis do sulfato de berberine sólido (preto), da LPN-Berb (azul) e do filme AmidoLPN-Berb 5,0 % (laranja)	99
Figura 31: Espectros Raman ($\lambda_{exc} = 1064 \text{ nm}$) do hemissulfato de berberine (preto) e LPN-Berb (vermelho). # se refere à uma banda da Laponita; £ se refere à uma banda do ânion SO_4^{2-}	100
Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (acima) do híbrido LPN-Berb (esquerda), da Laponita prístina (direita) e de microscopia óptica (abaixo) dos filmes AmidoLPN-Berb 5,0 % (esquerda) e AmidoLap 5,0 % B (direita)	101

Figura 33: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	103
Figura 34: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	104
Figura 35: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	105
Figura 36: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	106
Figura 37: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido Termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLNP-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	107
Figura 38: Isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina (preto) e do híbrido LPN-Berb (vermelho). Valores de RH: a) 10 %, b) 30 %, c) 50 %, d) 70 % e e) 90 %	108
Figura 39: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Carn 5,0 % (azul), LPN-Carn (verde) e Laponita prístina (laranja)	110
Figura 40: Curvas TGA dos filmes AmidoLPN-Carn 2,5 % (preto), AmidoLPN-Carn 5 % (vermelho), AmidoLap 5,0 % B (azul), do híbrido LPN-Berb (verde) e da carnosina prístina (laranja)	112

Figura 41: Imagem por microscopia óptica da superfície da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 %. O mapa de cores de altura foi gerado automaticamente pelo equipamento	113
Figura 42: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	114
Figura 43: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	115
Figura 44: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	116
Figura 45: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	117
Figura 46: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta)	118
Figura 47: Isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina (preto) e do híbrido LPN-Carn (vermelho)	120
Figura 48: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul) e HDL-CMC (verde)	122
Figura 49: Curvas TGA dos filmes amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul) e do pós carboximetilcelulose na forma sódica (verde) e HDL-CMC (laranja)	123

Figura 50: Curvas MS associadas ao fragmento $m/z = 44$ (CO_2) associados às curvas TGA dos sólidos Na-CMC (verde) e HDL-CMC (cinza)	124
Figura 51: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido HDL-CMC (esquerda) e do filme AmidoHDL-CMC 5,0 % (direita)	125
Figura 52: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul)	126
Figura 53: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul)	127
Figura 54: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul)	128
Figura 55: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul)	129
Figura 56: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul)	130
Figura 57: Medida de espalhamento de luz em meio aquoso da amostra HDL-CMC	131
Figura 58: Imagem por microscopia de força atômica (esquerda) e o perfil de altura traçado na linha azul da imagem da amostra HDL-CMC	132
Figura 59: Difratogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul) e Laponita prístina (verde)	135
Figura 60: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul), Laponita prístina (verde) e do glicerol (laranja)	136
Figura 61: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLap 5,0 % T	137

Figura 62: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul)	138
Figura 63: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul)	139
Figura 64: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul)	140
Figura 65: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul)	141
Figura 66: Difratogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (azul), LPN-Berb (laranja) e Laponita prístina (verde)	143
Figura 67: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (azul) e do glicerol (verde)	144
Figura 68: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLPN-Berb 5,0 % T	144
Figura 69: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	145
Figura 70: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	146
Figura 71: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	147

Figura 72: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	148
Figura 73: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (azul), LPN-Carn (verde) e Laponita prístina (laranja)	149
Figura 74: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Carn 5 % (azul), LPN-Carn (verde) e do glicerol (laranja)	150
Figura 75: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 % T	151
Figura 76: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	152
Figura 77: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	153
Figura 78: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	154
Figura 79: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta)	155
Figura 80: Difrátogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul) e HDL-CMC (verde)	156

Figura 81: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul) e do glicerol (verde)	157
Figura 82: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoHDL-CMC 5,0 % T	158
Figura 83: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul)	159
Figura 84: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul)	160
Figura 85: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul)	161
Figura 86: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul)	162
Figura 87: Curvas de mineralização por tempo do pó de amido de mandioca (preto), amido termoplástico T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (verde) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (laranja)	163

Lista de Tabelas

Tabela 1: Funções específicas de aditivos na formulação de materiais poliméricos	50
Tabela 2: Uso terapêutico postulado da carnosina	54
Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação dos materiais híbridos e nanocompósitos	59
Tabela 4: Proporção dos componentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de amido de mandioca e material lamelar	71
Tabela 5: Proporção dos componentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de amido de mandioca e material lamelar	74
Tabela 6: Resultados da análise elementar e de metais para a amostra HDL-CMC	121

Lista de Abreviaturas e Siglas

A_e: Área equivalente

AFM: Microscopia de força atômica

AmidoHDL-CMC: Filme à base de amido de mandioca e HDL-CMC obtido via *casting*

AmidoHDL-CMC T: Material à base de amido de mandioca e HDL-CMC obtido via extrusão

AmidoLap: Filme à base de amido de mandioca obtido via *casting*

AmidoLap T: Material à base de amido de mandioca obtido via extrusão

AmidoLPN-Berb: Filme à base de amido de mandioca e LPN-Berb obtido via *casting*

AmidoLPN-Berb T: Material à base de amido de mandioca e LPN-Berb obtido via extrusão

AmidoLPN-Carn: Filme à base de amido de mandioca e LPN-Carn obtido via *casting*

AmidoLPN-Carn T: Material à base de amido de mandioca e LPN-Carn obtido via extrusão

CEC: Capacidade de troca catiônica

CHN: Análise elementar de carbono, hidrogênio e nitrogênio

CMC: Carboximetilcelulose

DFT: Teoria do funcional da densidade

DMTA: Análise térmica dinâmico-mecânica

HDL: Hidróxido duplo lamelar

HDL-CMC: Hidróxido duplo lamelar intercalado com carboximetilcelulose

LPN-Berb: Argila Laponita modificada com cátion berberine

LPN-Carn: Argila Laponita modificada com cátion carnosina

PCL: Poli(ε-caprolactona)

PE: Poli(etileno)

PEG: Poli(etilenoglicol)

PET: Poli(tereftalato de etileno)

PLLA: Poli(L- ácido láctico)

PVA: Poli(álcool vinílico)

RH: Umidade Relativa

rpm: Rotações por minuto

SEM: Microscopia eletrônica de varredura

Tan δ : Tangente de δ

TEM: Microscopia eletrônica de transmissão

T_g: Temperatura de transição vítrea

TGA: Análise termogravimétrica

XRD: Difratoograma de raios X

Sumário

1. INTRODUÇÃO	28
1.1. <i>Amido de Mandioca</i>	28
1.2. <i>Nanocompósitos</i>	36
1.3. <i>Produção de Partículas Lamelares Para Preparação de Nanocompósitos com Amido</i>	49
1.3.1. <i>Modificação de Argila com Compostos Funcionais</i>	49
1.3.2. <i>Síntese de Hidróxido Duplo Lamelar Intercalado com Polímero Hidrofílico</i>	55
2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS	57
3. PARTE EXPERIMENTAL	59
3.1. <i>Reagentes</i>	59
3.2. <i>Equipamentos</i>	60
3.2.1. <i>Equipamentos utilizados na Michigan State University</i>	60
3.2.2. <i>Equipamentos utilizados na Universidade de São Paulo</i>	65
3.2.3. <i>Equipamento utilizado na Universidade Estadual de Campinas</i>	67
3.3. <i>Modificação de Silicatos Lamelares (Laponita RD)</i>	68
3.3.1. <i>Materiais Híbridos Contendo Berberine</i>	68
3.3.2. <i>Materiais Híbridos Contendo Carnosina</i>	68
3.4. <i>Preparação de Hidróxido Duplo Lamelar Contendo Carboximetilcelulose</i>	69
3.5. <i>Obtenção de Nanocompósitos à Base de Amido via Casting</i>	69
3.5.1. <i>Amido Termoplástico</i>	69
3.5.2. <i>Nanocompósitos à Base de Amido Contendo Materiais Inorgânicos Lamelares</i>	70
3.6. <i>Obtenção de Nanocompósitos à Base de Amido via Extrusão</i>	73
3.6.1. <i>Amido Termoplástico</i>	73

3.6.2. Nanocompósitos à Base de Amido Contendo Materiais Inorgânicos Lamelares	74
3.7. Análise Estatística	76
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	76
4.1 Materiais Obtidos via Casting	76
4.1.1. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD	76
4.1.2. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD Modificada com Berberine	94
4.1.3. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD modificada com Carnosina	109
4.1.4. Nanocompósitos à Base de Amido e Hidróxido Duplo Lamelar intercalado com Carboximetilcelulose	120
4.2. Materiais Obtidos via Extrusão	133
4.2.1. Nanocompósitos à Base de Amido de Mandioca e Laponita RD	133
4.2.2. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD modificada com Berberine	142
4.2.3. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD Modificada com Carnosina	149
4.2.4. Nanocompósitos à Base de Amido e Hidróxido Duplo Lamelar intercalado com Carboximetilcelulose	155
4.2.5. Ensaios de Biodegradabilidade	162
5. CONCLUSÕES	166
6. PERSPECTIVAS FUTURAS	169
7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
APÊNDICE A: Propriedades Mecânicas	
APÊNDICE B: Diversos	
SÚMULA CURRICULAR	

1. INTRODUÇÃO

1.1. *Amido de Mandioca*

Nos últimos anos, o interesse científico pelo amido e seus derivados tem se expandido para além do campo da área alimentícia. Tal fato se deve às características dos principais constituintes encontrados nesses produtos, basicamente derivados de α -glucopirranose ligados entre si em duas posições distintas, gerando dois tipos distintos de polímeros¹. Quando decompostos em unidades monoméricas, tais polímeros geram açúcares primários que podem ser utilizados como matéria-prima em reatores biológicos para sua conversão em etanol. Os produtos amiláceos têm estado em foco nos últimos anos devido à crescente preocupação com problemas ambientais relacionados à emissão de gases de efeito estufa gerados pela combustão de fontes de energia não renováveis. O amido é o terceiro biopolímero mais abundante na Terra², atrás da celulose, presente na constituição biológica das plantas, e da quitina, encontrada no exoesqueleto de insetos e crustáceos³. O amido e seus derivados têm sido tradicionalmente usados como alimentos para consumo humano e animal ao redor de todo o globo⁴.

Em geral, o amido é encontrado comumente nas raízes ou sementes de uma grande variedade de plantas e apresentam diferentes propósitos biológicos dependendo do seu local de acumulação. Quando acumulado nas raízes, o amido atua como uma reserva energética para a planta e é responsável por uma concentração em massa que varia de 15 a 37%, dependendo do tipo de planta e da variedade cultivada⁵.

Os principais produtos cultivados atualmente para a extração de amido são o milho, o trigo, a batata e a mandioca, dada a grande quantidade desses materiais colhidos por hectare plantado. A mandioca, em especial, apresenta-se como uma versátil candidata quando comparada com outros tipos de cultura. Geralmente, plantações dessa tuberosa

requerem baixo tratamento da área plantada e apresentam alta resistência a pragas e moléstias comumente encontradas em cultivos⁵. Adicionalmente, a mandioca apresenta o maior rendimento por área plantada dentre os produtos amiláceos citados anteriormente⁴, com valores de até 35.0 t.ha⁻¹, conforme reportado pela Índia para a colheita de 2010⁶.

A mandioca é comumente encontrada em países tropicais, especialmente em países africanos como Nigéria, Congo e Angola⁷, assim como Brasil e Indonésia. Nesses países, a cultura dessa tuberosa está fortemente ligada à subsistência humana devido à longa ligação histórica desse vegetal como produto alimentício⁸. A mandioca também é considerada como um alimento básico por garantir uma quantidade apreciável de energia e alguns nutrientes ao corpo humano e, ainda, por fornecer o maior número de calorias por hectare em comparação com qualquer outra plantação⁹. Já em alguns países asiáticos, especialmente Tailândia e Vietnã, o cultivo de mandioca serve em sua maioria à exportação⁸ para países da Comunidade Européia, sendo vendida na forma de *pellets* para ração animal, de acordo com dados da Organização das Nações Unidas para Agricultura e Alimentação – FAO¹⁰. No Brasil, a cultura de mandioca se apresenta como a quarta mais importante, atrás da cana de açúcar, soja e milho, com produção ao longo de todo o país, em especial nos estados do Pará, Paraná e Bahia, segundo dados da Embrapa¹¹.

O amido de mandioca é constituído basicamente de dois tipos de polissacarídeos: a amilose e a amilopectina¹. As razões entre as quantidades de amilose e amilopectina diferem segundo a variedade de mandioca, mas geralmente estão entre 20 e 80 %, respectivamente¹². A amilose é uma molécula linear formada por unidades α -D-glucopiranosose ligadas em α (1 $\rightarrow$ 4) e que se apresenta em forma de hélice com sentido anti-horário de giro (estrutura conhecida como tipo V¹³), enquanto que a amilopectina é uma molécula altamente ramificada, formada por unidades ligadas em α (1 $\rightarrow$ 4) e com

ligações α (1 $\rightarrow$ 6) nos pontos de ramificação a cada 20-25 unidades lineares¹⁴. As estruturas da amilose e da amilopectina são apresentadas na Figura 1.

Figura 1: Estruturas químicas da amilose (esquerda) e da amilopectina (direita).

Além da ramificação, o tamanho das cadeias desses polímeros é consideravelmente diferente. Enquanto a amilose apresenta uma média de dezena de milhares de unidades monoméricas por cadeia, a amilopectina apresenta pelo menos 100 vezes mais monômeros por cadeia que a amilose^{15,16}.

O nível de organização estrutural do grânulo de amido depende fortemente do tipo de empacotamento exibido pelas macromoléculas de amilopectina, componente principal encontrado em quase todas as espécies vegetais, exceto em algumas variedades de milho e algumas tuberosas com alto teor de amilose¹⁷. Os três níveis organizacionais possíveis para o amido serão descritos a seguir. O **tipo-A** (arranjo monoclinico), proveniente de cereais como o trigo e algumas tuberosas como a mandioca, apresenta picos intensos de difração de raios X em (2 θ) 15, 17, 18 e 23 ° (fonte de raios X: Cu K α). O **tipo-B** (arranjo hexagonal), proveniente de tuberosas como a batata, apresenta um pico intenso em (2 θ) 17 ° e picos

menos intensos em (2θ) 20, 22 e 24 °. Por fim, o **tipo-C**, proveniente do feijão, da vagem e da mandioca, é na verdade uma mistura dos amidos tipo A e B^{18,19}.

O grânulo de amido possui uma estrutura hierárquica que obedece a diversas escalas de organização, conforme mostram os estudos de Gallant e colaboradores¹⁷. Os autores identificaram pequenas estruturas elípticas denominadas *blocklets* (pequenos blocos, em português) que variam de 20 a 500 nm, dependendo da fonte de amido e das condições geográficas da região de origem. Nos *blocklets* se alternam regiões cristalinas e não cristalinas, sendo a região cristalina compreendida por *clusters* de dupla-hélice de amilopectina, conforme mostra a Figura 2.

Figura 2: Níveis básicos da estrutura do amido, conforme Gallant e colaboradores¹⁷.

As principais características que tornam interessante a utilização desse recurso renovável são sua alta degradabilidade em solos e a comercialização atual em quantidades consideráveis, isto é, já são encontrados no mercado em grande escala. Esse é o caso dos amidos provenientes das mais diversas fontes, como milho, arroz, mandioca, batata, entre muitos outros. Adicionalmente, existe um baixo custo associado ao processo de cultivo, colheita e processamento desses vegetais^{16,20}.

Devido à sua natureza polimérica, o amido pode ser utilizado como matéria-prima para a produção de plásticos, uma vez que fontes não renováveis, como o petróleo, estão sujeitas a serem esgotadas em um futuro não muito distante. Não obstante, existem sérios problemas relacionados ao descarte desses materiais na natureza, uma vez que os plásticos tradicionais levam centenas de anos ou mais para se decomporem²¹.

Para que o amido possa se tornar um material maleável e processável, é necessária a quebra da sua estrutura granular, e por consequência, há a diminuição da temperatura de transição vítrea (T_g) do material final²². A transição vítrea descreve o valor limite de temperatura no qual um polímero se transforma de um estado rígido em um estado progressivamente mais flexível, pelo fato das cadeias poliméricas aumentarem a sua mobilidade²³. O processamento, denominado gelatinização, pode ocorrer por duas vias distintas, envolvendo ou não a presença de solvente²⁴. No processo mediado por solvente, denominado método por evaporação do solvente ou *casting*, ocorre a penetração em grande quantidade de moléculas de solvente nas regiões amorfas do grânulo.

Esse evento de quebra da estrutura granular ocorre em maior extensão pela elevação da temperatura¹⁷ e é seguido pela ejeção das cadeias de amilose presentes na região amorfa do grânulo para o meio aquoso^{25,26}. Subsequentemente, inicia-se o processo de separação de duplas hélices adjacentes presentes na mesma região cristalina (Figura 3). Uma vez rompidas as interações laterais entre as duplas hélices adjacentes, ocorre rapidamente a ruptura da estrutura cristalina através do desenrolamento das hélices²⁷, resultando na total solubilização do amido²⁸.

No outro processo de gelatinização do amido, que não envolve o uso de solventes, a quebra da estrutura granular é realizada através do uso de equipamentos termomecânicos, que combinam temperatura e força de cisalhamento²⁹. Com o uso de ambos os parâmetros,

a estrutura granular do amido é rompida ao utilizar temperaturas (tipicamente acima de 130 °C) muito acima de sua T_g (próximo a 75 °C)³⁰, enquanto o cisalhamento auxilia na quebra dos grânulos e no escoamento do material fundido. Empregam-se misturadores de alto cisalhamento, como o Banbury ou extrusoras mono ou dupla rosca para tal finalidade. Entretanto, o amido não pode ser processado sozinho, uma vez que sua temperatura de decomposição é menor do que a temperatura de fusão²⁶.

Figura 3: Representação do processo de ruptura da estrutura de dupla hélice no amido.

Adaptado de Waigh e colaboradores²⁷.

Para que o processamento do amido resulte na formação de materiais maleáveis, é necessária a adição de moléculas de plastificante durante o processo de gelatinização. Os plastificantes são aditivos químicos incorporados aos compostos com a finalidade de facilitar o processamento do polímero, aumentando a sua flexibilidade e a sua distensibilidade³¹. Essas moléculas reduzem as forças intermoleculares entre as cadeias poliméricas (ligações de hidrogênio e forças de van der Waals), por se inserirem entre cadeias adjacentes. Como resultado, há um grande aumento na elongação desses filmes contendo plastificante, embora haja uma significativa perda nos valores máximos de tensão^{32,33}.

Na presença de plastificantes, a mobilidade das cadeias poliméricas do amido aumenta, causando um notável incremento nos coeficientes de difusão gasosa e de difusão de vapor d'água³⁴. Para que haja uma boa compatibilidade entre a fase polimérica e as moléculas de plastificantes, ambas devem possuir características de hidrofilicidade/hidrofobicidade similares. No caso do amido, são empregadas comumente pequenas moléculas que apresentam alta hidrofilicidade, como os polióis³⁵. Em muitos trabalhos existentes na literatura há o relato do uso do glicerol, bem como do seu melhor desempenho plastificante frente a outras moléculas como a ureia e o poli(etilenoglicol) (PEG), para polímeros solúveis em água³⁶.

Embora o uso de fontes renováveis seja promissor como potenciais substitutos de alguns plásticos derivados do petróleo, suas propriedades físico-químicas devem ser melhoradas para aumentar sua competitividade. Em comparação com os plásticos usuais, como o poli(etileno) (PE), poli(tereftalato de etileno) (PET) e as poliamidas, o amido termoplástico apresenta uma menor janela de processabilidade, menor resistência mecânica e distensibilidade, como também alta permeabilidade à gases. Sua alta hidrofilicidade e perda significativa de suas propriedades mecânicas quando em contato com água restringem consideravelmente sua aplicação em produtos comerciais³⁷.

Para melhorar a competitividade de materiais à base de amido, duas principais estratégias são mais amplamente utilizadas. A primeira consiste na combinação do amido com outro material polimérico que apresente propriedades físicas superiores ao carboidrato, formando o que é conhecido como *blenda polimérica*³⁸. Nas blends poliméricas, as propriedades finais resultam das contribuições de cada uma das fases individuais, dependendo da quantidade de cada polímero na composição da mistura final³⁹.

Entretanto, uma dada propriedade física da blenda polimérica raramente é superior a de seus componentes analisados isoladamente.

No caso do amido, existem diversos trabalhos na literatura que mostram a formação de blendas com polímeros como a poli(ϵ -caprolactona) (PCL), derivados de celulose, poli(álcool vinílico) (PVA) e poli(L-ácido láctico) (PLLA), entre outros^{40,41,42}. Entre esses materiais, são reportadas melhoras significativas especialmente nas propriedades mecânicas e na barreira ao vapor d'água, uma vez que muitos dos polímeros empregados apresentam menor hidrofilicidade que o amido termoplástico.

Blendas poliméricas à base de amido, especialmente oriundos da batata e do milho, tem encontrado relativo sucesso em aplicações comerciais principalmente na área de embalagens⁴³. Um dos materiais com maior destaque à base de amido é o Mater-Bi®, uma blenda contendo amido termoplástico de milho e PCL, produzida pela empresa Novamont, sediada na Itália⁴⁴. Essa blenda encontra aplicações em sistemas de curto-médio tempo de vida, como embalagens para produtos frescos e sacolas de supermercado, uma vez que esse material se degrada facilmente tanto em ambientes ricos ou pobres em oxigênio⁴³. Adicionalmente, a extrusão e a injeção em moldes dessa blenda também são viáveis para a produção de materiais descartáveis, como copos e talheres.

Existem ainda produtos disponíveis no mercado, como as blendas poliméricas à base de amido de trigo criadas através da cooperação entre duas empresas australianas. Essas blendas se decompõe completamente entre 30 e 60 dias após exposição ao solo e se destina principalmente à produção de sacolas plásticas descartáveis e produção de filmes plásticos empregados na cobertura de plantações⁴³. A outra estratégia empregada para melhorar as propriedades dos materiais à base de amido está na sua combinação com materiais de dimensões nanométricas, formando sistemas conhecidos como *nanocompósitos*⁴⁵. Nesse

caso, a chave para a melhora nas propriedades físicas dos materiais está relacionada com as interações que se estabelecem entre ambas as fases. Alguns fatores podem determinar a extensão das melhoras observadas nesses sistemas, como a forma e o volume das nanopartículas, além da sua orientação na fase polimérica e os tipos de interações que existem entre ambas as fases⁴⁵. O melhor desempenho do nanocompósito em relação ao polímero prístino está associado às propriedades mecânicas, uma vez que as partículas 2-D possuem elevados valores de módulo de elasticidade na direção do maior comprimento⁴⁶.

Dessa forma, com a interação que se estabelece entre as partículas nanométricas e a fase polimérica, existe um ganho considerável principalmente nos valores máximos de tensão e módulo de elasticidade (as definições desses parâmetros se encontram no apêndice A dessa Tese). Além dessas propriedades, são reportadas melhoras na estabilidade térmica e na barreira a gases, como vapor d'água, oxigênio e gás carbônico⁴⁷. Devido à grande interface de interação resultante da fase polimérica e da fase nanométrica, baixas quantidades desse agente de reforço (em torno de 5,0 % (m/m)) são suficientes para aumentar drasticamente o desempenho desses materiais à base de polímeros sintéticos³.

Na literatura, são descritos diversos tipos de nanocompósitos à base de amido com o propósito de melhorar suas propriedades físicas. Entre eles, encontram-se registros da formação de nanocompósitos contendo *nanowhiskers* de celulose⁴⁸, grafeno⁴⁹, nanotubos de carbono⁵⁰ e materiais lamelares, como silicatos e hidróxidos duplos lamelares^{47,51}.

1.2. Nanocompósitos

Segundo o relatório da IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry), um material pode ser descrito como nanométrico se ele apresenta ao menos uma de suas dimensões na escala de 1 - 100 nm⁵². Assim sendo, os mais diferentes tipos de materiais

nanométricos podem ser divididos de acordo com o número de dimensões que possuem na escala nanométrica (0-D, 1-D, 2-D ou 3-D) ou com o tipo de vacâncias altamente regulares deixados no arranjo espacial dos constituintes da espécie nanométrica, como no caso de sílica mesoporosa e das zeólitas⁵³. A classificação desses materiais é mostrada na Figura 4.

Figura 4: Representação de estruturas 0, 1, 2 e 3-D de acordo com o número de dimensões

na escala nanométrica. Adaptado de Aliofkhazraei e colaboradores⁵³.

Os materiais nanométricos classificadas como bidimensionais normalmente possuem uma estrutura de empilhamento ao longo do eixo que possui a dimensão nanométrica, comumente denominados materiais lamelares. Em muitos casos, a estrutura pode acomodar espécies de distintas naturezas entre as unidades de empilhamento, denominada *lamela*, processo esse conhecido como *intercalação*. Quando espécies se inserem na região entre as camadas de um sólido lamelar e a sua estrutura é preservada, diz-se que ocorreu um processo de *intercalação*.

Ainda segundo a IUPAC⁵⁴, um composto lamelar é definido como um material cristalino no qual os átomos da lamela se unem por meio de ligações químicas, enquanto os átomos de camadas adjacentes interagem por meio de forças físicas. O composto lamelar apresenta um padrão de difração de raios X bem definido, que comprova sua estrutura em camadas⁵⁵.

Figura 5: Definição de termos em sistema lamelar (a); superfície interna e externa em um agregado de lamelas dispostas “face a face” (b), segundo Constantino⁵⁶.

A Figura 5 mostra as principais terminologias empregadas na área de Ciência dos Materiais para compostos lamelares. A sobreposição de duas lamelas adjacentes gera uma região interna conhecida como *domínio interlamelar* (ou ainda *região interlamelar* ou *galeria*)⁵⁴. Partículas bidimensionais possuem anisotropia espacial⁵⁷, uma vez que a espessura lamelar é pequena em relação aos outros dois parâmetros que definem o seu volume. A existência de um grande número de lamelas que se sobrepõem resulta na formação de um cristal, que apresenta superfícies basais externas e internas, além de arestas que compõe a superfície lateral das lamelas individuais.

A obtenção de materiais poliméricos combinados com materiais inorgânicos, mais especificamente com argilas esmectitas, é uma área relativamente recente na Ciência de Materiais, impulsionada principalmente pela publicação em meados da década de 1980 dos resultados obtidos pelos engenheiros da empresa japonesa Toyota após adição de baixos teores de um silicato lamelar em uma poliamida com finalidade de aplicação automotiva^{58,59}. Segundo os autores, o principal responsável pelas melhoras nas propriedades desse novo material em relação ao polímero prístino (notadamente uma diminuição na difusão gasosa por entre o material e um aumento significativo nas propriedades mecânicas, além da diminuição do peso total) é a grande interface de interação existente entre as fases.

Tais melhoras nas propriedades físicas observadas se devem ao íntimo contato entre as partículas *nanométricas* de argila e a matriz polimérica e o tipo de interação que se estabelece entre as fases^{3,60}. Estudos teóricos por diferentes técnicas, como dinâmica molecular, simulação por Monte-Carlo e teoria do funcional da densidade (DFT) mostram que apenas interações, e não ligações químicas se estabelecem entre o polímero e a argila⁶⁰.

Para polímeros e argilas que contêm água em sua composição inicial, como no caso dos grânulos de amido e de argilas expostas ao ambiente, a interação entre ambas as fases

libera uma grande parte das moléculas de água de suas superfícies⁶¹. Nesse caso, o ganho entrópico é a força motriz para o estabelecimento dessa interação, uma vez que a variação entálpica resultante da interação polímero-argila é geralmente muito pequena⁶¹. Diversos outros polímeros usuais já foram estudados após a sua combinação com materiais inorgânicos lamelares, a maioria deles derivados do petróleo, como o polietileno, o polipropileno e o poli(tereftalato de etileno)^{62,63,64}.

Figura 6: (A) Principais níveis de organização de um filossilicato: agregado, partícula primária e lamela; (B) esquema simplificado dos três principais tipos de compósitos: microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado. Adaptado de Avérous e Pollet⁶⁵.

Dependendo das condições utilizadas para obter esses materiais *híbridos*, como o teor e tipo de material inorgânico empregado, metodologia de preparo, e de fatores termodinâmicos (entropia de liberação de água, entalpia da interação polímero-argila)⁶¹, três tipos distintos de materiais podem ser obtidos, como mostra a Figura 6.

O primeiro compósito é conhecido como um microcompósito ou compósito convencional porque nesse tipo de material apenas a superfície externa da carga inorgânica se encontra em contato com a matriz polimérica. Um compósito pode ser considerado como um *nanocompósito*, segundo a definição da IUPAC⁶⁶ quando possuir um de seus constituintes na escala nanométrica e houver um extenso nível de interação entre as fases.

Em um nanocompósito denominado *intercalado*, há a presença de polímero no interior da região do silicato lamelar conhecido como domínio interlamelar, em contato com a superfície interna, bem como em contato com a superfície externa da argila. No caso desse material lamelar, torna-se importante a interação da fase polimérica com a superfície interna do silicato lamelar, uma vez que ela corresponde por cerca de 75 % da superfície total do sólido⁶⁷.

Já no nanocompósito denominado *esfoliado ou delaminado*, a estrutura da argila não mais se apresenta na forma empilhada (ou seja, em um arranjo “face-a-face”), pois a inserção do polímero por entre as lamelas causa uma grande expansão do domínio interlamelar. Da mesma forma que no nanocompósito intercalado, existe um contato íntimo de toda a parte inorgânica com a matriz polimérica quando se forma um nanocompósito esfoliado. Contudo, a diferença de desempenho nas propriedades físicas entre os nanocompósitos intercalado e esfoliado é resultante da distribuição da fase nanométrica pela fase polimérica, que ocorre de forma mais homogênea no segundo caso⁶⁸.

Com as técnicas atuais de produção, como a extrusão, obtêm-se geralmente uma mistura de um *nanocompósito* intercalado e esfoliado, porém tendendo mais a um do que ao outro dependendo das condições usadas no processo de preparação, frequentemente relacionado ao teor de argila no produto final¹⁶.

Os materiais inorgânicos constituídos de partículas 2-D mais comumente utilizados na preparação de nanocompósitos são os silicatos lamelares, em especial a família das esmectitas, pertencente à família mineralógica dos filossilicatos. Isso se deve ao fato da existência de algumas propriedades peculiares associados a essa família, como sua baixa reatividade e facilidade de perda da estrutura de empilhamento, devido à sua baixa densidade de carga, em um processo conhecido como *esfoliação*.

Nesse processo de esfoliação de argilas em meio aquoso, ocorre a hidratação dos íons presentes no domínio interlamelar, como o sódio e potássio, devido à sua alta hidrofilicidade. Durante a incorporação de solvente no domínio interlamelar, o átomo de oxigênio se coordena aos íons Na^+ , enquanto os átomos de hidrogênio da molécula formam ligações de hidrogênio e interações do tipo dipolo-dipolo com os átomos de oxigênio da superfície da argila⁶⁹. A pressão osmótica causada pela solvatação dos cátions na galeria então se torna suficientemente maior que a forças que mantêm a estrutura empilhada (interação eletrostática do cátion com a lamela), o que permite a separação das lamelas^{70,71}.

Portanto, materiais lamelares que possuem essa característica de fácil esfoliação são desejáveis para a produção de *nanocompósitos* à base de polímeros e argila. Em muitos casos de nanocompósitos contendo silicatos lamelares, são reportadas melhoras em diversas propriedades dos materiais híbridos em relação ao polímero prístino, como o desempenho mecânico, a diminuição na difusão de gases e uma diminuição significativa na temperatura de decomposição, mesmo em baixas concentrações de argila (em torno de

5,0 % (m/m))^{3,72,73}. O ponto chave para a observação de tais propriedades reside na grande interface de contato polímero-argila e na anisotropia espacial das partículas inorgânicas. Já no caso dos compósitos convencionais, o volume final do material de reforço pode chegar até 30 % (v/v) do compósito e, dessa forma, pode comprometer algumas de suas propriedades⁷⁴, além de poder aumentar o preço final do produto dependendo da partícula empregada.

Essas interações que se estabelecem entre a matriz polimérica e as partículas inorgânicas são de fundamental importância para que haja uma boa compatibilidade entre ambas as fases. Nas argilas esmectitas, também é possível modificar as propriedades de superfície através da troca dos cátions presentes no domínio interlamelar por espécies menos hidrofílicas, como íons quaternários de amônio, visando à otimização das interações entre os constituintes^{3,16,70}.

As argilas esmectitas são classificadas como silicatos de Al e/ou Mg hidratados, com estruturas cristalinas em camadas, constituídas por folhas contínuas de tetraedros $[\text{SiO}_4]$, ordenados de forma hexagonal, conforme observado na Figura 7. Entre duas folhas está presente uma folha de octaedros de hidróxidos de metais tri e divalentes, formando uma estrutura de contendo 2 folhas tetraédricas para 1 folha octaédrica, ou simplesmente uma estrutura do tipo 2:1^{75,76}. O conjunto de três folhas formam uma lamela nas argilas 2:1.

A hectorita (Figura 7), uma argila da classe das esmectitas, caracteriza-se por apresentar substituição parcial de íons Mg^{2+} por íons Li^+ . De modo geral, a hectorita apresenta composição química $\text{M}^+_{x/n}[\text{Mg}_{6-x}\text{Li}_x][\text{Si}_8]\text{O}_{20}(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$, na qual M^+ representa um cátion metálico monovalente (geralmente Na^+)⁷⁷. A substituição isomórfica de íons Mg^{2+} por íons Li^+ nos sítios octaédricos causa uma deficiência de carga positiva nas lamelas e, para

que a estrutura da argila seja eletricamente neutra, ocorre a inserção de cátions solvatados por moléculas de água no domínio interlamelar.

Figura 7: Representação espacial da estrutura da hectorita, uma argila esmectita. Adaptada de Perotti e colaboradores⁷⁸.

A utilização de argilas sintéticas como a Laponita RD (estrutura cristalina monoclinica - grupo espacial $C2/m$)⁷⁹, hectorita sintetizada pela empresa Laporte Industries, possui diversas vantagens sobre as argilas naturais, por possuírem composições bem definidas e livres de impurezas insolúveis, como partículas de sílica e óxidos de ferro^{80,81,82}. As dimensões nanométricas dessas argilas (cerca de 25 nm de diâmetro)⁸³, aliadas ao seu formato circular e capacidade de produzir materiais transparentes, como filmes e dispersões, auxiliam na obtenção de *nanocompósitos* de alta homogeneidade⁸⁴.

Os primeiros trabalhos envolvendo o preparo de materiais híbridos de amido e argila foram registrados em 2002, com a produção de híbridos contendo argila prístina (uma montmorilonita comercial chamada Cloisite-Na⁺) e argila modificada com cátions quaternários de amônio (Cloisite 6A, 10A e 30B) através da técnica de extrusão e

empregando glicerol como plastificante⁸⁵. Nesse trabalho foi observado uma melhora na dispersão da argila prístina na matriz polimérica de amido com relação à argila modificada, dada as características hidrofílicas do amido. Como resultado direto dessa melhor interação, foi observado uma melhora na resistência à tração e na barreira ao vapor d'água com relação ao híbrido contendo argila modificada e também com relação ao amido termoplástico prístino. Desde então, mais de uma centena de trabalhos foram publicados até o momento explorando a formação de materiais híbridos de amido termoplástico e argilas, segundo a base de dados *Web of Knowledge*®. Em sua grande maioria, os trabalhos empregam argilas da classe das montmorilonitas, especialmente devido à sua abundância natural e por estarem disponíveis em inúmeros produtos comerciais.

Outra classe que também pode ser empregada para o preparo de novos compósitos com polímeros orgânicos pertence à família dos materiais lamelares trocadores de ânions. A estrutura dos hidróxidos duplos lamelares (HDL) deriva da brucita ($\text{Mg}(\text{OH})_2$)⁸⁶, cuja estrutura está mostrada na Figura 8.

Figura 8: Representação estrutural da brucita. Extraído de⁸⁷.

Na brucita, os íons Mg^{2+} ocupam o centro de octaedros e são coordenados por íons OH^- presentes nos vértices. Os octaedros se unem através do compartilhamento das arestas, de modo que cada grupo hidroxila está coordenado a três íons magnésio. Neste mineral, a

interação entre as lamelas ocorre através de ligações de hidrogênio. A substituição de alguns íons divalentes por íons mais carregados gera um excesso de carga positiva na lamela, que então é contrabalanceada pela presença de ânions hidratados na região interlamelar^{86,88}. Essa troca parcial de alguns cátions não causa alteração na estrutura lamelar em comparação com a estrutura da brucita⁸⁶, embora a formação do HDL apenas seja possível caso o raio iônico das espécies sejam próximos e que precipitem como hidróxidos na mesma faixa de pH⁸⁹. Nesse caso, a presença dos ânions no domínio interlamelar e sua interação com as lamelas é responsável pela formação da estrutura empilhada ou arranjada “face a face”, conforme mostra a Figura 9.

Figura 9: Representação estrutural de um hidróxido duplo lamelar⁸⁶.

Os HDLs costumam ser representados pela fórmula química $[M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2](A^{m-})_{x/n} \cdot zH_2O$, onde M^{2+} e M^{3+} representam os cátions di e trivalentes, respectivamente, A^{m-} representa o ânion intercalado e z o número de moléculas de água presentes na estrutura⁸⁸. Estes materiais possuem ocorrência natural, porém, é dada preferência para a síntese desses materiais em laboratório, uma vez que se podem controlar os parâmetros sintéticos para obtenção de um HDL com composição bem conhecida, de baixo custo e livre de impurezas, como matéria orgânica e outras fases inorgânicas⁸⁶.

Dentre os principais métodos para a produção de HDLs, destacam-se os métodos clássicos, como a co-precipitação em pH constante e o método da troca iônica^{86,89}. O primeiro método consiste em adicionar vagarosamente, em um recipiente contendo a solução com o ânion a ser intercalado, uma solução dos cátions que farão parte da lamela, controlando o pH do meio com uma solução básica. O controle do pH é necessário para que o meio reacional se situe em uma faixa onde ambos os metais que farão parte da lamela possam precipitar na forma de hidróxidos⁸⁶. Já o método da troca iônica é utilizado em alguns casos, onde possa ocorrer uma incompatibilidade do ânion a ser intercalado em condições de basicidade requeridas para a formação da estrutura lamelar ou se há uma reação entre os íons metálicos e o ânion. Nesse caso, o HDL é formado previamente através da intercalação de um ânion de baixa afinidade pela lamela, geralmente ânions grandes e pouco carregados, como o brometo e o nitrato^{89,90}. Após sua formação, o material lamelar é suspenso em uma solução contendo o ânion de interesse para que ocorra a substituição dos ânions iniciais pelos ânions desejados.

A diferença entre as argilas e os HDLs, além da composição e do modo de empilhamento das folhas adjacentes, reside na carga residual por unidade de área da lamela. Enquanto as hectoritas, argilas pertencentes à família das montmorilonitas, apresentam área equivalente (A_e expressa a relação entre a distribuição de uma carga unitária por um valor de área da lamela) de aproximadamente $105 \text{ \AA}^2/\text{carga}$, um HDL constituído pelos cátions Mg^{2+} e Al^{3+} na razão $\text{Mg}/\text{Al} = 2$ apresenta um valor de aproximadamente $26 \text{ \AA}^2/\text{carga}$ ^{91,92}. Isso significa que a densidade de carga das lamelas de HDL é muito superior a das argilas, de modo que a interação dos íons presentes no domínio interlamelar e as lamelas carregadas é mais efetiva. Como resultado, a forte interação eletrostática entre as partes faz com que a estrutura de empilhamento do HDL não seja

facilmente quebrada, como no caso das argilas, nas quais muitas vezes a simples solvatação dos cátions presentes no domínio interlamelar com água pode ser suficiente para a esfoliação das lamelas^{93,94}. A densidade de carga, a natureza do contra-íon e o tamanho das folhas do material lamelar são considerados uns dos principais fatores que regem a capacidade de esfoliação de um material lamelar inorgânico⁹³. Usualmente, o *déficit* de carga na lamela devido à substituição isomórfica de cátions metálicos é a maior força motriz para a incorporação de espécies iônicas no domínio interlamelar através de interação do tipo eletrostática. Dependendo do grau de substituição isomórfica, a quantidade de íons presentes no domínio lamelar que interage eletrostaticamente com a lamela pode ser alterada.

As características da espécie iônica no domínio interlamelar também auxiliam a definir a extensão do processo de esfoliação das partículas lamelares. Em geral, espécies pequenas e que apresentam alta densidade de carga, como os íons carbonato e fosfato, fazem com que a energia de interação existente entre os ânions e as lamelas adjacentes seja maior do que a energia de solvatação da água. Como resultado, o processo de esfoliação dessas partículas em água contendo tais ânions não é observado. Além disso, a presença de cargas distribuídas em pontos distintos da espécie iônica, como no caso do íon citrato, que possui três grupos carboxilatos, faz com que uma única espécie possa interagir eletrostaticamente com as duas lamelas adjacentes, atuando como um conector entre as lamelas inorgânicas, dificultando a expansão das lamelas. Entretanto, vale ressaltar que outras forças podem também atuar entre os ânions e a lamela, como as ligações de hidrogênio e forças do tipo íon-dipolo.

Outro aspecto que deve ser considerado é o meio no qual se considera realizar a expansão da região interlamelar. Em geral, a utilização de meios de baixa viscosidade

permite uma migração em maior extensão para as partes mais internas do domínio interlamelar, facilitando a interação entre a espécie intercalada e o meio onde as partículas inorgânicas se encontram dispersas. Além da viscosidade, a compatibilidade entre o meio as espécies presentes no domínio interlamelar é outro aspecto que determina a extensão da interação entre as partes. Como regra geral, o meio no qual se encontra o material lamelar e a espécie iônica intercalada devem apresentar características de polaridade similares para que possa haver um alto nível de interação entre os constituintes. Caso haja uma grande diferença nas características de polaridade das fases, a energia de interação entre os íons e o meio não será forte o suficiente para suplantar a energia de interação entre os ânions do domínio interlamelar e a lamela, não permitindo a separação das camadas empilhadas.

Até a presente data, apenas um pequeno número de publicações foi encontrado referente à produção de materiais híbridos à base de amido e HDLs. Entretanto, HDLs empregados no preparo desses materiais híbridos usualmente apresentam ânions inorgânicos no domínio interlamelar (CO_3^{2-} , NO_3^-)^{51,95,96}. Como resultado, observa-se uma nítida separação de fase entre os constituintes, limitando a melhora de desempenho desses materiais frente ao amido termoplástico.

1.3. Produção de Partículas Lamelares Para Preparação de Nanocompósitos com Amido

1.3.1. Modificação de Argila com Compostos Funcionais

Plásticos à base de polímeros biodegradáveis apresentam-se como intrinsecamente ótimos para aplicações que requerem curto tempo de vida, como para o caso de embalagens usadas em produtos frescos, como hortaliças e carnes, uma vez que são prontamente descartados após o seu uso. Nesses casos, muitas das embalagens não podem ser reaproveitadas, uma vez que toda a sua superfície fica em contato com materiais e fluidos

biológicos, e que portanto, passam a depender de um processo de limpeza para que possa ocorrer sua posterior reciclagem.

Nesse contexto, surge a possibilidade de incorporação de espécies antimicrobianas e atóxicas aos seres humanos em materiais plásticos com o intuito de incrementar o prazo de validade de produtos com tempo de prateleira de não mais que alguns dias. A formação de uma superfície antimicrobiana exhibe diversos aspectos favoráveis para a conservação especialmente de alimentos, como a esterilização apenas na superfície mantida em contato com a embalagem⁹⁷. Diferentemente, a aplicação direta de agentes antimicrobianos através da aplicação de “sprays” líquidos ou por imersão em solução pode ser tornar ineficiente, uma vez que ocorre a migração de grande parte desses agentes para o interior do produto⁹⁸. A Tabela 1 mostra as principais funções dos aditivos empregados comercialmente na produção de materiais poliméricos⁹⁹.

Tabela 1: Funções específicas de aditivos na formulação de materiais poliméricos⁹⁹.

<i>Auxílio na reação de polimerização / modificação química</i>	
- Reguladores de ligações cruzadas	- Promotores
- Reguladores de crescimento de cadeia	- Aceleradores
<i>Aumento na resistência à degradação</i>	
- Estabilizantes de radiação UV-Visível	- Bioestabilizantes
- Supressores ácidos	- Desativadores de metais
<i>Melhora / modificação das propriedades físicas</i>	
- Agentes de reforço (ex. partículas inorgânicas)	- Compatibilizantes
- Modificadores de impacto (elastômeros)	- Plastificantes
<i>Melhora de desempenho / funcionalidade</i>	
- Agentes anti-estáticos	- Modificadores de odor
- Retardantes de chamas	- Supressores de fumaça

Outra possibilidade para a formação de filmes ativos está na incorporação de corantes naturais ou espécies conhecidas como nutracêuticos^{100,101} que exibem outras funções além da pigmentação e suplementação dietética. Entre as espécies mais estudadas ultimamente, o berberine tem sido amplamente investigado graças à sua multifuncionalidade. Na medicina popular, principalmente nos países asiáticos, como a China, as folhas provenientes das espécies *Berberis*, *Hydrastis canadensis* e *Coptidis rhizoma* são utilizadas como fitoterápicos para o tratamento de diversas moléstias¹⁰². Além de seu potencial uso como agente antimicrobiano e um aditivo de cor, devido a sua característica hidrofóbica¹⁰³, pode ser incorporado à matriz polimérica auxiliando na diminuição da hidrofilicidade final dos bioplásticos.

Figura 10: Estrutura química do cátion berberine.

O berberine (Figura 10) é um sal quaternário de amônio que pertence à família dos alcalóides e que possui a fórmula química $C_{20}H_{18}NO_4^+$. O sal de berberine possui coloração amarela intensa e tem sido utilizado até os dias de hoje como corante (conhecido como “amarelo natural 18”). Normalmente, em aplicações farmacológicas, o sal é associado aos ânions sulfato ou cloreto devido a sua menor toxicidade¹⁰⁴.

O uso do berberine para tratar moléstias em seres humanos data de 1911, através do registro do seu emprego para a purificação do sangue. Desde então, diversas aplicações medicinais foram encontradas, como tratamento de desordens do fígado e até seu acentuado efeito antiinflamatório. Mais recentemente, tem-se investigado o uso do berberine no combate a patologias cerebrais, tais como ansiedade aguda, esquizofrenia e mal de Alzheimer, obtendo-se resultados bastante positivos quando aplicado em animais de pequeno e médio porte¹⁰⁴.

O uso do berberine não se restringe apenas ao tratamento de disfunções em seres humanos. Estudos iniciados na década de 70 mostram que o berberine possui eficácia no combate a um grande número de parasitas, como os causadores da giardíase, cólera e leishmaniose^{105,106}. O berberine também apresenta atividade contra bactérias tanto Gram-positivas quanto Gram-negativas, além de ser relatada sua atividade antifúngica e antiprotozoária¹⁰⁴. Além de sua atividade antibacteriana, o berberine também poderia auxiliar na diminuição da hidrofiliidade de polímeros devido ao seu esqueleto hidrofóbico, e dessa forma, reduzindo a afinidade e retenção de água na superfície de matrizes poliméricas.

Outra espécie que apresenta um grande potencial para aplicações na área de materiais híbridos é a β -alanil-L-histidina, conhecida como carnosina (Figura 10), formada pela condensação de dois aminoácidos, a β -alanina e a histidina, através de uma ligação amida¹⁰⁷. De ocorrência natural, a carnosina é encontrada em grandes quantidades (até 20 mmol.L⁻¹) em tecidos musculares e no cérebro de mamíferos de elevada longevidade, como os humanos^{108,109}. A carnosina é um dipeptídeo altamente versátil e está envolvida em uma gama de processos biológicos e de viabilidade celular, dada a sua alta capacidade

tamponante, por exibir efeito quelante com metais de transição e por poder ser facilmente convertida em outros compostos biologicamente ativos, como a histamina¹⁰⁸.

Figura 11: Estrutura química da carnosina.

Sua capacidade tamponante é um dos fatores responsáveis pela alta concentração de carnosina no músculo, uma vez que essa espécie pode neutralizar a formação extensiva de ácido láctico durante a realização de exercícios anaeróbicos de alta intensidade, como o levantamento de peso, através da prevenção da diminuição do pH citosólico¹¹⁰.

No cérebro, a carnosina é encontrada principalmente nos gliócitos, células não-neuronais pertencentes ao sistema nervoso central que funcionam como suporte e agentes de nutrição para os neurônios¹⁰⁹. Na literatura, ainda são muito discutidos os papéis da carnosina e o motivo de sua presença em grande quantidade próxima a regiões neuronais. Entretanto, estudos iniciados em 1984 envolvendo a oxidação de biomembranas mostraram que a presença de carnosina foi capaz de reduzir consideravelmente a quantidade de produtos oriundos da peroxidação de lipídeos mediados por íons Fe(II)¹¹¹.

Desde então novos estudos mostraram não somente o potencial supressor de radicais livres por intermédio desse dipeptídeo, podendo inibir doenças neurodegenerativas, como a catarata e a diabetes, mas também por reverter a formação de agregados de proteínas, patologia comum em doenças relacionadas com a idade, como a aterosclerose¹⁰⁷. Em

virtude de sua biofuncionalidade, diversas aplicações foram postuladas, conforme mostrada na Tabela 2.

Tabela 2: Uso terapêutico postulado da carnosina¹⁰⁷.

Uso Terapêutico	Ano
Tratamento da poliartrite	1935
Tratamento de úlcera no estômago e duodeno	1936
Curativo para feridas	1940, 1978
Tratamento de Hipertensão	1941
Bactericida	1969, 1971
Regulação da função adrenal corticóide	1976
Supressão da apneia do sono	1977
Tratamento de traumas	1980
Tratamento de Convulsão induzida por meios hiperbáricos	1989
Tratamento de isquemia do miocárdio	1989
Agente anti-inflamatório	1971, 1986
Tratamento de cataratas	1989
Agente anti-neoplásico	1989
Imunomodulação	1986, 1989
Efeito Radioprotetivo	1990

Neste trabalho, a argila Laponita foi modificada com o berberine com a finalidade de adicionar funcionalidade ao nanocompósito de amido termoplástico. O berberine, além de apresentar atividade biológica, promove a coloração dos materiais híbridos e reduz a

hidrofilicidade da argila. A modificação no caráter hidrofóbico/hidrofílico pode alterar a permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico.

1.3.2. Síntese de Hidróxido Duplo Lamelar Intercalado com Polímero Hidrofílico

Conforme mencionado anteriormente, os HDLs apresentam um nível de esfoliação muito menor em água com relação às argilas esmectitas devido à sua maior densidade de carga. Entretanto, algumas metodologias são descritas na literatura para a esfoliação de HDLs. As estratégias iniciais para a esfoliação de HDL se deram através da intercalação de ânions orgânicos com características acentuadas de hidrofobicidade, como o ânion dodecilssulfato. Através da utilização de um sistema de refluxo a 120 °C, Adachi-Pagano e colaboradores¹¹² conseguiram pela primeira vez quebrar parcialmente a estrutura de empilhamento desse sistema lamelar. Subsequentemente, foram registrados por Hibino e colaboradores outra metodologia para a esfoliação de HDL^{113,114}. Em seus estudos, foi encontrado inicialmente que a intercalação de glicinato favorece o entumescimento das lamelas quando em contato com N,N-dimetilformamida, sendo possível posteriormente a quebra do sistema de empilhamento através de tratamento térmico. Posteriormente, foi evidenciado que não somente o glicinato, mas também outros aminoácidos poderiam ser empregados para a obtenção de partículas de HDL esfoliadas, desde que sua concentração no domínio lamelar seja baixa¹¹⁴.

Existem apenas dois relatos na literatura descrevendo a esfoliação de HDL em meio aquoso. Em ambos os trabalhos, materiais com lamelas compostas por íons Mg/Al e Zn/Al contendo ânions lactato no domínio interlamelar foram alvos de estudos^{115,116}. Na matriz Mg/Al, foi encontrado que o processo de perda da estrutura de empilhamento ocorre à medida que a força iônica do meio é reduzida, fenômeno observado durante o processo de

extração de íons remanescentes da síntese do HDL. Na matriz Zn/Al, o HDL foi esfoliado através do uso de ultrassom de baixa potência após a purificação da fase lamelar. No entanto, vale ressaltar que para o sistema Zn/Al, a ausência de técnicas de microscopia na caracterização final das partículas sonicadas e o aparecimento de alguns picos basais nos difratogramas de raios X, mesmo que em baixa intensidade, indicam que a esfoliação total não foi alcançada.

O uso de polímeros hidrofílicos como espécies intercaladas em hidróxidos duplos lamelares surgem como candidatos promissores para atingirem a esfoliação dessas partículas inorgânicas. Primeiramente, elas apresentam um grande volume espacial devido ao tamanho de suas cadeias (para polímeros nos quais o grau de polimerização é alto), resultando em um aumento do domínio interlamelar. Esse aumento facilitaria a penetração de solvente ou de outro polímero para a região interlamelar, aumentando o grau de interação entre a espécie intercalada e o outro polímero. Como consequência, essa espécie intercalada auxiliaria no processo de separação de lamelas adjacentes das partículas inorgânicas.

Figura 12: Estrutura química da carboximetilcelulose.

Nesse cenário, a carboximetilcelulose (CMC) (Figura 12), um derivado solúvel da celulose, aparece como um potencial candidato para o preparo de materiais intercalados em

hidróxidos duplos lamelares. Nessa macromolécula, ocorre a substituição parcial de grupos hidroxila presente nas unidades monoméricas de β -glucopirranose por um grupo acetato, geralmente na faixa de substituição variando de 0,5 a 0,9, gerando grupos negativamente carregados (carboxilato) que usualmente são contrabalanceados com a presença de íons sódio.

Esse polímero apresenta cargas negativas que podem eletroneutralizar as cargas positivas dos HDLs, além de apresentar uma grande solubilidade em água. Deste modo, a CMC permitiria uma grande expansão do domínio interlamelar. As características similares de composição e hidrofiliicidade entre o amido e a carboximetilcelulose favorecem uma maior compatibilização entre esses materiais durante o processo de produção de materiais à base de amido e HDL intercalado com CMC, de forma a gerar produtos altamente homogêneos e transparentes.

2. OBJETIVO GERAL E OBJETIVOS ESPECÍFICOS

O presente trabalho tem por finalidade preparar materiais híbridos de amido de mandioca e materiais lamelares (argila e hidróxido duplo lamelar) e estudar suas propriedades térmicas, mecânicas e de biodegradabilidade, comparando-as com aquelas dos materiais que não possuem carga inorgânica em sua constituição.

Os objetivos específicos dessa Tese são os seguintes:

1. Preparar materiais híbridos orgânico-inorgânicos por duas rotas distintas: (a) *casting* e (b) extrusão. Para tanto, faz-se necessário testar parâmetros experimentais para obtenção dos materiais, como volume de solvente empregado para gelatinização do amido e dispersão da argila, temperatura de processamento dos materiais, quantidade de plastificante utilizada, tempo de residência da mistura na extrusora, entre outros;

2. Modificar partículas de argila com espécies catiônicas que adicionam funcionalidade aos filmes de amido (como atividade antioxidante e atividade antimicrobiana);
3. Sintetizar HDLs contendo espécie polimérica em sua estrutura que permita maior compatibilidade com o amido;
4. Avaliar o grau de dispersão da carga inorgânica no amido termoplástico através das técnicas de difratometria de raios X e de microscopia eletrônica de transmissão;
5. Investigar a influência da carga inorgânica na composição dos filmes na topografia dos filmes através do uso da microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica;
6. Explorar o comportamento térmico dos materiais produzidos através das técnicas acopladas, como a análise termogravimétrica-espectrometria de massas e análise térmica dinâmico-mecânica;
7. Analisar o efeito dos materiais inorgânicos nas propriedades mecânicas do amido termoplástico (resistência à tração, alongação e módulo de elasticidade);
8. Avaliar a influência das partículas inorgânicas prístinas e modificadas nas propriedades de barreira ao vapor d'água e oxigênio na matriz polimérica de amido;
9. Traçar as isotermas de sorção-dessorção de água da argila prístina e comparar com as isotermas de seus derivados modificados com cátions orgânicos e o amido termoplástico;
10. Avaliar o impacto da presença das partículas inorgânicas na biodegradação dos materiais híbridos à base de amido.

3. PARTE EXPERIMENTAL

3.1. Reagentes

Os reagentes utilizados durante o desenvolvimento do projeto encontram-se na Tabela

3. Todos os reagentes foram usados como fornecidos.

Tabela 3: Reagentes utilizados na preparação dos materiais híbridos e nanocompósitos.

Reagente	Fórmula Química	Procedência
Amido de Mandioca	$(C_6H_9O_5)_n / (C_6H_8O_5)_n$	Erawan Marketing Co.
Laponita RD	$Na_{0,7}[Mg_{5,5}Li_{0,4}Si_8O_{20}(OH)_4]^{0,7}$	Bentonit União Nordeste
Sulfato de Berberine	$(C_{20}H_{18}NO_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$	Sigma-Aldrich
Carnosina	$C_9H_{14}N_4O_3$	Sigma-Aldrich
Cloreto de Zinco	$ZnCl_2$	Sigma-Aldrich
Cloreto de Alumínio	$AlCl_3 \cdot 6H_2O$	Sigma-Aldrich
Hidróxido de Sódio	$NaOH$	Merck
Carboximetilcelulose- Na^+ , grau de substituição: 0,7	$C_{28}H_{30}Na_8O_{27}$	Sigma-Aldrich
Glicerol, densidade: $1,2613 \text{ g.cm}^{-3}$	$C_3H_8O_3$	Synth
Amilose	$(C_6H_9O_5)_n$	Fluka
Amilopectina	$(C_6H_9O_5)_n / (C_6H_8O_5)_n$	Fluka
Nitrato de Prata	$AgNO_3$	Merck

3.2. Equipamentos

3.2.1. Equipamentos utilizados na Michigan State University

Os materiais obtidos pela técnica de extrusão foram processados em uma mini-extrusora dupla-rosca DSM Xplore de 15 mL de volume interno. Após o processamento, uma parte do material coletado na forma de “espaguete” ao sair da fenda da extrusora foi utilizada em ensaios de biodegradabilidade e a outra parte foi transformada em corpos de prova (discos, para difração de raios X e ensaios de permeabilidade, e gravatas para ensaios mecânicos) através da transferência do material fundido para o coletor de uma mini-injetora moldadora DSM Xplore de 3,5 mL de volume, empregando diferentes tipos de moldes.

Os difratogramas de raios X (XRD) foram obtidos em um difratômetro Bruker modelo D8 Advance (raios X gerados por um anodo de Cu (K_{α}), utilizando 40 kV de tensão, 30 mA de corrente, fendas variáveis e monocromador). O passo utilizado foi de $0,03^{\circ}.s^{-1}$ e o intervalo analisado (2θ) foi de $1,5$ a 70° . Os filmes obtidos por *casting* e os discos obtidos por extrusão foram imobilizados em um suporte circular, enquanto os materiais obtidos na forma de pó foram colocados em um porta-amostra apropriado para o registro de seus difratogramas.

As curvas TGA foram registradas em um equipamento da TA Instruments modelo Q500, empregando cadinho de alumínio, fluxo de ar sintético ($50\text{ mL}.min^{-1}$) e intervalo de análise de 30 a $500^{\circ}C$ com uma taxa de aquecimento de $10^{\circ}C.min^{-1}$, utilizando uma massa de 10 mg por amostra.

Os ensaios dinâmico-mecânicos (DMTA) foram realizados em um equipamento da TA Instruments modelo DMA Q800, empregando garras de tensão como suporte para as amostras. Os corpos de prova usados foram cortados em tiras retangulares de $20 \times 6 \times 0,06\text{ mm}^3$ e foram analisadas na faixa de temperatura entre $-80^{\circ}C$ a $120^{\circ}C$

empregando uma taxa constante de aquecimento de $3\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. A amplitude de trabalho utilizada foi de $20\text{ }\mu\text{m}$ a uma frequência de oscilação de 1 Hz .

As propriedades mecânicas dos materiais preparados pelo método *casting* foram investigadas utilizando um equipamento Instron 5565 - Máquina de Testes Universal. Os dados foram coletados a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e umidade relativa (RH) de 50% , de acordo com a norma ASTM D882 - 10. A separação inicial das garras foi ajustada para $12,5\text{ cm}$ e, durante o teste, a taxa de separação das garras foi ajustada para $12,5\text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$. Os resultados foram reportados como a média de cinco amostras.

As propriedades mecânicas dos materiais preparados pelo método da extrusão foram investigadas utilizando um equipamento da United Testing Systems modelo SFM-20. Os dados foram coletados a $23\text{ }^{\circ}\text{C}$ e RH de 50% , de acordo com a norma ASTM D790 - 07. A separação inicial das garras foi ajustada para $5,0\text{ cm}$ e para a realização das medidas, uma célula de carga de $9,075\text{ kg}$ (20 lbs) foi empregada. Durante o teste, a taxa de separação das garras foi ajustada para $70\text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$. Os resultados foram reportados como a média de cinco amostras.

As imagens de microscopia óptica foram obtidas em um microscópio Keyence modelo VHX-500. Os filmes analisados não foram submetidos a nenhum tratamento antes da coleta das imagens.

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de transmissão (TEM) foram registradas em um equipamento Jeol 100-CX operando a 100 kV . Antes da análise, todas as amostras foram cortadas empregando-se um crio-ultramicrotomo RMC CR-X operando a $-55\text{ }^{\circ}\text{C}$ e utilizando uma faca de diamante com angulação de 45° .

Os dados de permeabilidade ao vapor d'água foram adquiridos utilizando-se o método da água, de acordo com a norma ASTM E96 - 10. Nesse procedimento, realizado a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ e RH

de 50 %, copos de aço foram preenchidos com 12 mL de água deionizada e os filmes à base de amido termoplástico foram posicionados sob sua superfície. Posteriormente, um anel de aço foi fixado sob a superfície do filme, de forma a vedar o interior do copo com o ambiente externo e expor uma superfície de 1663 mm² (raio de 22,8 mm).

A perda de água foi monitorada e registrada três vezes ao dia, em intervalos de 4 h por 5 dias, sendo que a taxa de evaporação d'água se torna constante após 6 h do início do experimento. Os resultados foram reportados como a média de três amostras. Para a determinação da *taxa de transmissão de vapor d'água* (WVTR - Water Vapor Transmission Rate), a seguinte fórmula foi utilizada:

$$\text{WVTR} = \frac{(C \times E)}{(\text{Área}_{\text{Exp}} \times (\text{RH}_{\text{Int}} - \text{RH}_{\text{Ext}}) \times P \times 3600)}$$

onde:

C: coeficiente angular do gráfico de variação de massa d'água vs. tempo (g.h⁻¹);

RH_{Int} - RH_{Ext}: Diferença de umidade relativa entre o interior do copo (aprox. 100 %) e o meio de análise (50 %);

P: Pressão de saturação de vapor a 25 °C e 260 m de altitude (2333,1414 Pa);

E: Espessura do filme à base de amido termoplástico utilizado (em m);

Área_{Exp}: Área do filme polimérico exposta (em m²);

3600: Fator de conversão de hora para segundos (1 h = 3600 s).

A determinação da permeabilidade ao oxigênio dos filmes de amido de mandioca foi realizada em um equipamento de análise de permeabilidade de oxigênio da Illinois, modelo

8001, empregando-se a norma ASTM D3985 – 5 como padrão. Os filmes foram colocados em máscaras de folha de alumínio com uma abertura de $3,142 \text{ cm}^2$ de área. Após a colocação das amostras nas câmaras de análise, a porção superior ao filme foi preenchida com gás oxigênio puro, enquanto a porção inferior da câmara foi preenchida com gás nitrogênio puro. O gás inerte contendo pequenas quantidades de oxigênio que passaram pelo filme fixado na máscara de alumínio foi conduzido até um sensor coulométrico. Os valores de RH para ambas as câmaras foram ajustadas para $50 \pm 3 \%$. Durante toda a aquisição dos dados, a temperatura foi mantida em $23 \text{ }^\circ\text{C}$. Os dados de permeabilidade foram coletados entre intervalos de 30 min e os valores finais de taxa de transmissão de oxigênio foram tomados após 4 h do início da coleta dos dados.

Os corpos de prova na forma de discos obtidos por extrusão foram transformados em filmes através de sua compressão entre lâminas de Teflon®, utilizando-se uma prensa hidráulica aquecida PHI modelo OL438-C. Para a obtenção dos filmes, utilizou-se temperatura de $100 \text{ }^\circ\text{C}$ e força de compressão de 700 kPa por 5 min.

As isotermas de absorção de umidade foram registradas em um analisador de sorção VTI modelo SGA-100, equipado com uma eletrobalança Cahn D-200. Primeiramente, amostras de aproximadamente 15 mg foram aquecidas dentro do equipamento a $80 \text{ }^\circ\text{C}$ por duas horas, seguido por um fluxo de nitrogênio umidificado a 10 (a), 30 (b), 50 (c), 70 (d) e 90 % (e) de RH. A umidade relativa do fluxo de gás foi modificada automaticamente após não haver variação significativa de massa medida pela balança (variação menor do que 0,005 % em uma hora).

Os ensaios de biodegradabilidade foram realizados conforme descrito por Kijchavengkul e colaboradores¹¹⁷. O sistema de medida respirométrica dinâmica utilizado emprega a detecção de CO_2 que é liberado de cada um dos biorreatores de vidro, através de

analisadores de gás por infravermelho. Em cada biorreator, compreendido de um jarro de vidro, são adicionados 300 g de uma mistura de adubo orgânico previamente peneirada com uma malha de 1 cm e posteriormente aquecida a 60 °C por 24 h, vermiculita e água, na proporção 4:1:2,5 (em massa), além de 10 g do material polimérico cortados em espécies de 0,2 mm de diâmetro. O sistema contendo vários biorreatores (cada amostra é feita em triplicata) foi alocado dentro de uma estufa aquecida a 58 ± 2 °C e continuamente purgado com ar decarbonatado, sendo submetido a RH de 55 ± 5 % durante todo o período de medição. Os dados finais obtidos, mostrados como % de mineralização, indicam a quantidade de carbono proveniente do material analisado que foi convertido em CO₂ através de processos de decomposição mediado por microorganismos após um determinado tempo. Para tanto, foi usada a seguinte fórmula¹¹⁷:

$$\% \text{ Mineralização} = \frac{(g\text{CO}_2 - g\text{CO}_2b) \times 100}{g_{\text{Mat}} \times \frac{\% C_{\text{Mat}}}{100} \times \frac{44}{12}}$$

onde:

$g\text{CO}_2 - g\text{CO}_2b$: Massa total de carbono liberado pelo biorreator contendo amostra - massa de carbono liberado pelo biorreator sem amostra (branco);

g_{Mat} : Massa da amostra analisada (em g);

$\% C_{\text{Mat}}$: Conteúdo de carbono da amostra (em %, determinado por análise de CHN);

44: Massa molar do dióxido de carbono;

12: Massa molar do carbono.

O Termo $g\text{CO}_2$ é um parâmetro convertido de valores de concentração detectados para valores de massa através da seguinte fórmula¹¹⁷:

$$gCO_2 = \frac{C \times F \times t \times 44}{22414 \times 10^6}$$

onde:

C: Concentração determinada e corrigida pela curva de calibração (ppm);

F: Fluxo de gás (cm³.min⁻¹);

t: Tempo de espera entre duas medidas adjacentes;

44: Massa molar do CO₂;

22414: volume de 1 mol de CO₂ nas condições normais de temperatura e pressão (CNTP) (em cm³).

Os dados foram coletados durante um período de 60 dias, tempo no qual o padrão utilizado, o amido de mandioca, é totalmente biodegradado.

3.2.2. Equipamentos utilizados na Universidade de São Paulo

Os difratogramas de raios X (XRD) foram obtidos em um difratômetro Rigaku modelo Miniflex (raios X gerados por um anodo de Cu (K_α), utilizando 30 kV de tensão, 15 mA de corrente, fendas variáveis e filtro de Ni). O passo utilizado foi de 0,03 °.s⁻¹ e o intervalo analisado (2θ) foi de 1,5 a 70 °. Os filmes foram imobilizados em uma placa vazada de alumínio, enquanto os materiais obtidos na forma de pó foram colocados em um porta-amostra de vidro para o registro de seus difratogramas.

As curvas TGA e as respectivas curvas dos gases liberados e analisados por espectrometria de massa (TGA-MS) foram registradas em um equipamento TGA-DSC Netzsch modelo STA 409 PC - Luxx acoplado a um espectrômetro de massa modelo QMS 403 C – Aëolos, empregando cadinho de alumina, fluxo de ar sintético (50 mL.min⁻¹) e

intervalo de análise de 30 a 1000 °C com uma taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, utilizando uma massa de 15 mg por amostra.

Os espectros eletrônicos na região do ultravioleta-visível (UV-Vis) foram obtidos à temperatura ambiente em um espectrofotômetro Shimadzu modelo UV-2401 PC equipado com esfera de integração revestida de sulfato de bário (BaSO₄), para análises de sólidos e filmes.

A liofilização das suspensões contendo material lamelar foram feitas em um equipamento Savant modelo ModulyoD.

A pesagem dos reagentes foi realizada em uma balança Digital Marte AI – 500 e Digital Sartorius Research R 160 P.

A agitação magnética dos sólidos em suspensão foi realizada em um equipamento Fisatom modelo 752 A.

As medidas de pH foram realizadas empregando-se um pHmetro Digimed modelo DM-20.

A água deionizada empregada nas preparações dos filmes e dos materiais lamelares foi obtida de um equipamento Elga modelo Purelab Maxima.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura (SEM) foram obtidas em um microscópio por emissão de campo (FE-SEM) JEOL, modelo JSM-7000F (Central Analítica - IQ), operado a 1.0-2.0 kV de tensão, empregando-se amostras na forma de filme não recobertas, fixadas ao porta-amostra por meio de uma fita dupla-face de cobre.

Os experimentos de análise elementar (CHN) foram realizados em um equipamento Perkin Elmer modelo 2400 e os dados de análise de metais foram obtidos por meio de um equipamento de espectroscopia de emissão atômica por plasma indutivamente acoplado

(ICP-AES) Spectro modelo Ciros CCD, ambos os equipamentos pertencentes à Central Analítica do IQ-USP.

A determinação do tamanho médio das partículas foi realizada com a utilização do equipamento Malvern modelo Zetasizer empregando-se radiação de 633 nm para leitura e usando água deionizada como branco, sendo todas as leituras realizadas a 25 °C. As amostras analisadas foram previamente dispersas em água (10 mg / 10 mL) e sonicadas empregando um banho de ultrassom de baixa potência da Cole-Parmer modelo 8890. As medidas foram realizadas no laboratório de pesquisa dos Profs. Drs. Hernán Chaimovich e Yolanda M. Cuccovia.

Os espectros vibracionais Raman foram registrados em um espectrômetro FT-Raman Bruker modelo FRS100/S, pertencente ao Laboratório de Espectroscopia Molecular (LEM) e sob supervisão da Profa. Dra. Márcia L. A. Temperini, utilizando como fonte de excitação um laser de Nd:YAG ($\lambda = 1064$ nm) da Coherent Inc., modelo Compass 1064-500N, com divisor de feixe de quartzo e detector de Ge refrigerado com nitrogênio líquido.

3.2.3. Equipamento utilizado na Universidade Estadual de Campinas

A imagem por microscopia de força atômica (AFM) foi obtida em um equipamento Nanosurf modelo EasyScan2 FlexAFM utilizando o modo de não-contato, empregando um cantilever de Si. A amostra foi analisada após o gotejamento de uma suspensão aquosa contendo o material em uma superfície limpa de mica. A medida foi realizada sob a supervisão da Profa. Dra. Mônica A. Cotta.

3.3. Modificação de Silicatos Lamelares (Laponita RD)

3.3.1. Materiais Híbridos Contendo Berberine

O material LPN-Berb foi preparado através da solubilização do berberine (2,4 % m/v) e da dispersão da argila (2,8 % m/v) em água e em recipientes separados, na proporção 1:20 (m/m). Após a dispersão apropriada de ambas as fases em água, as misturas foram colocadas em um mesmo recipiente e mantidas sob agitação magnética por 1 dia. Passado o tempo de reação, a dispersão foi colocada em uma membrana de diálise dentro de um recipiente contendo água deionizada. A água deionizada foi trocada após 12 h em contato com a membrana de diálise e, após 3 dias, a dispersão LPN-Berb foi liofilizada até a remoção total da água da mistura.

3.3.2. Materiais Híbridos Contendo Carnosina

O material LPN-Carn foi preparado através da solubilização da carnosina (3,0 % m/v) e da dispersão da argila (2,4 % m/v) em água e em recipientes separados, na proporção 1:3,15 (m/m). Após a dispersão apropriada de ambas as fases em água, as misturas foram colocadas em um mesmo recipiente e mantidas sob agitação magnética por 1 dia. O pH da mistura foi ajustado para 4 após a mistura da solução da carnosina e da dispersão de argila com uma solução $1,0 \text{ mol.L}^{-1}$ de HCl, para promover a formação de uma carga líquida positiva no dipeptídeo. Passado o tempo de reação, a dispersão foi colocada em uma membrana de diálise dentro de um recipiente contendo água deionizada por 3 dias. A água deionizada foi trocada após 12 h em contato com a membrana de diálise. Posteriormente, a dispersão LPN-Carn foi liofilizada até a remoção total da água da mistura.

3.4. Preparação de Hidróxido Duplo Lamelar Contendo Carboximetilcelulose

O HDL intercalado com íons do polímero carboximetilcelulose foi preparado pelo método da coprecipitação, partindo-se de 520 mL uma solução ($0,25 \text{ mol.L}^{-1}$) contendo cloreto de zinco e cloreto de alumínio na proporção $2 \text{ Zn}^{2+} : 1 \text{ Al}^{3+}$ (5,615 g de ZnCl_2 e 5,170 g de AlCl_3). Essa mistura de metais foi adicionada lentamente a uma solução de carboximetilcelulose (20 g) na forma sódica contida em 850 mL de água em um balão de fundo redondo e mantida sob agitação magnética e fluxo de N_2 . Foi empregada a proporção de $1 \text{ Al}^{3+} : 1,50 \text{ CMC}$ na formulação do HDL intercalado com esse polímero. Na síntese, o pH da solução no balão foi previamente ajustado para 7 e mantido entre 7,0 – 7,5 durante todo o processo de adição da solução salina, empregando-se uma solução de hidróxido de sódio $0,5 \text{ mol.L}^{-1}$ para o controle do pH do meio reacional.

Passado o tempo de reação, a dispersão foi colocada em uma membrana de diálise dentro de um recipiente contendo água deionizada por 3 dias. A água deionizada foi trocada após 12h em contato com a membrana de diálise. Posteriormente, a dispersão foi liofilizada até a remoção total da água da mistura. O material obtido foi denominado HDL-CMC.

3.5. Obtenção de Nanocompósitos à Base de Amido via Casting

3.5.1. Amido Termoplástico

A primeira etapa de produção do amido termoplástico consistiu na desestruturação de 10 g de amido de mandioca em um béquer, mantido a 70°C por um circulador de água, sendo adicionado ao pó de amido um volume de 400 mL de água deionizada. Após a adição de água e amido no béquer, a mistura foi mantida sob agitação mecânica a 200 rpm por 1 h.

Após esse intervalo, 1,89 g (1,5 mL) ou 1,26 g (1,0 mL) de glicerol foi adicionado ao reator, sendo a mistura final submetida à agitação mecânica e aquecimento por 30 min.

Para manter a espessura dos filmes constante, a mistura final foi fracionada em cinco partes iguais de aproximadamente 75 mL cada, sendo essas frações posteriormente colocadas em recipientes plásticos de poliestireno de 12 cm de diâmetro. Esses materiais foram então secos à temperatura ambiente em uma sala contendo um desumidificador (aproximadamente 50% de umidade relativa de ar) por 4 dias. Os materiais foram denominados Amido Termoplástico A ou B, sendo esse parâmetro relacionado com o filme contendo a menor quantidade (A) ou a maior quantidade (B) de plastificante. Antes da caracterização, os materiais obtidos foram retirados dos recipientes e deixados em uma sala com controle de temperatura de 25 ± 2 °C e RH de 50 ± 3 % para garantir o equilíbrio das amostras com a umidade do ar por 4 dias.

3.5.2. Nanocompósitos à Base de Amido Contendo Materiais Inorgânicos Lamelares

Os nanocompósitos de amido de mandioca e Laponita foram preparados através da desestruturação do amido de mandioca e, simultaneamente, da dispersão do material lamelar em água. Empregou-se uma massa sólida (quantidade em massa de amido de mandioca somada à massa de argila/HDL prístina ou modificada) total de 10 g, bem como volume total de 400 mL de água utilizado nos processos de gelatinização do amido e dispersão do material lamelar. A distribuição de massas e volume de água para cada experimento, contendo 2,5 e 5,0 % de material lamelar prístino ou modificado, está mostrada na Tabela 4.

O processo de desestruturação ocorreu da mesma forma descrita no processo de obtenção do amido termoplástico, enquanto que a dispersão do material lamelar ocorreu em um recipiente separado contendo apenas água, agitado com auxílio de um agitador magnético a 275 rpm por 1 h.

Tabela 4: Proporção dos componentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de amido de mandioca e material lamelar por *casting*.

	Compósito 2,5 %	Compósito 5,0 %
Quantidade de material lamelar	0,25 g	0,50 g
Quantidade de amido	9,75 g	9,5 g
Volume de glicerol	1,5 mL	1,5 mL
Volume de água para dispersão do material lamelar	25 mL	50 mL
Volume de água para desestruturação do amido	375 mL	350 mL

Terminado o processo de desestruturação do amido, a dispersão contendo o material lamelar foi sonicada por 5 min em um banho de ultrassom e posteriormente adicionada ao béquer contendo o polímero solubilizado. Essa mistura foi deixada sob agitação mecânica e aquecimento por 45 min. Após esse intervalo, 1,89 g (1,5 mL) de glicerol foi adicionado ao béquer, sendo a mistura final submetida continuamente à agitação mecânica e aquecimento por mais 30 min. Apenas para os filmes contendo amido e Laponita prístina foram feitos adicionalmente filmes contendo 1,26 g (1,0 mL) de glicerol.

A mistura final foi fracionada em cinco partes iguais de aproximadamente 75 mL cada, sendo essas frações posteriormente colocadas em recipientes plásticos de poliestireno de 12 cm de diâmetro para serem secas à temperatura ambiente em uma sala contendo um desumidificador (aproximadamente 50 % de umidade relativa do ar) por 4 dias.

Os filmes preparados foram denominados AmidoX Y %, sendo X a partícula lamelar utilizada (Laponita prístina: Lap, Laponita-Berberine: LPN-Berb, Laponita-Carnosina: LPN-Carn e HDL-Carboximetilcelulose: HDL-CMC) e Y o teor de material lamelar na composição final do filme (2,5 ou 5,0 %). No caso dos filmes AmidoLap, esses também receberam ao final de sua descrição as letras A ou B, indicando a menor (A) ou a maior (B) quantidade de plastificante. Antes da caracterização, os materiais obtidos foram retirados dos recipientes e deixados em uma sala com controle de temperatura de 25 ± 2 °C e RH de 50 ± 3 % para garantir o equilíbrio das amostras com a umidade do ar por 4 dias.

O fluxograma mostrado na Figura 13 apresenta de maneira simplificada o processo de preparo dos filmes por *casting*.

Figura 13: Fluxograma de preparo dos compósitos por *casting*.

3.6. Obtenção de Nanocompósitos à Base de Amido via Extrusão

3.6.1. Amido Termoplástico

O processo de formação do amido termoplástico foi iniciado com a combinação de 70 g de amido de mandioca e 30 g (23,8 mL) de glicerol dentro de uma sacola plástica Zip-Lock®. A mistura foi então homogeneizada por 10 min com as mãos até a formação de uma massa uniforme e homogênea. Posterior à homogeneização, a mistura foi deixada em repouso e selada por 10 h antes do início do processamento.

Terminado o tempo de repouso, a extrusora teve todas as suas três zonas de aquecimento ajustadas para 130 °C e as roscas ajustadas para uma rotação de 100 rpm, assim como a fenda de saída do material fundido foi fechada. Após atingir os valores esperados de temperatura e rotação, a extrusora foi alimentada com a mistura de amido e glicerol em bateladas de 15 g por vez. Depois de alimentada, cada batelada permaneceu no interior da extrusora por 5 min e posteriormente, a fenda de saída da extrusora foi liberada. Parte do material extrusado foi transferida para o tubo coletor da injetora-moldadora, mantido a 140 °C e colocada próxima ao pistão de transferência do material polimérico do tubo coletor até o interior do molde, mantido a 50 °C. Os materiais injetados permaneceram por 20 segundos sob pressão do pistão antes de serem removidos do equipamento e posteriormente dos moldes com auxílio de um fluxo de ar comprimido. Antes da caracterização, os materiais obtidos foram deixados em uma sala com controle de temperatura de 25 ± 2 °C e RH de 50 ± 3 % para garantir o equilíbrio das amostras com a umidade do ar por 4 dias.

3.6.2. Nanocompósitos à Base de Amido Contendo Materiais Inorgânicos Lamelares

Os nanocompósitos foram preparados similarmente ao procedimento descrito anteriormente para o amido termoplástico. Empregou-se uma massa sólida (quantidade em massa de amido de mandioca somada à massa de argila/HDL prístina ou modificada) total de 70 g e uma massa fixa de plastificante de 30 g (23,8 mL). A distribuição de massas empregada para cada experimento, contendo 2,5 e 5,0 % de material lamelar prístino ou modificado, está mostrada na Tabela 5.

Da mesma forma, a amido, o material lamelar e o glicerol foram colocados em um plástico Zip-Lock® e posteriormente homogeneizados à mão por 10 min. Após a homogeneização, a mistura foi deixada em repouso e selada por 10 h antes do início do processamento.

Tabela 5: Proporção dos componentes utilizados para a preparação dos nanocompósitos à base de amido de mandioca e material lamelar.

	Compósito 2,5 %	Compósito 5,0 %
Quantidade de material lamelar	1,75 g	3,50 g
Quantidade de amido	68,25 g	66,50 g
Quantidade de glicerol	30,00 g	30,00 g
Massa total	100,0 g	

Terminado o tempo de repouso, a extrusora teve todas as suas três zonas de aquecimento ajustadas para 130 °C e as roscas ajustadas para uma rotação de 100 rpm, assim como a fenda de saída do material fundido foi fechada. Após atingir os valores corretos de temperatura e rotação, a extrusora foi alimentada com a mistura de amido, material lamelar e glicerol em bateladas de 15 g por vez. Depois de alimentada, cada batelada permaneceu no interior da extrusora por 5 min e, posteriormente, a fenda de saída da extrusora foi liberada. Parte do material extrusado foi transferida para o tubo coletor da injetora-moldadora, mantido a 140 °C e colocada próxima ao pistão de transferência do material polimérico do tubo coletor até o interior do molde, mantido a 50 °C. Os materiais injetados permaneceram por 20 segundos sob pressão do pistão antes de serem removidos do equipamento e posteriormente dos moldes com auxílio de um fluxo de ar comprimido.

Os materiais preparados foram denominados AmidoX Y % T, sendo X a partícula lamelar utilizada (Laponita prístina: Lap, Laponita-Berberine: LPN-Berb, Laponita-Carnosina: LPN-Carn e HDL-Carboximetilcelulose: HDL-CMC), Y o teor de material lamelar na composição final do filme (2,5 ou 5,0 %) e T denota a formação do material pelo método da extrusão. Antes da caracterização, os materiais obtidos foram deixados em uma sala com controle de temperatura de 25 ± 2 °C e RH de 50 ± 3 % para garantir o equilíbrio das amostras com a umidade do ar por 4 dias.

O fluxograma mostrado na Figura 14 apresenta de maneira simplificada o processo de preparo dos materiais por extrusão.

Figura 14: Fluxograma de preparo dos compósitos por extrusão.

3.7. Análise Estatística

Com o intuito de averiguar se existe diferença estatística entre médias de resultados obtidos nos diversos experimentos de caracterização de amostras, empregou-se o método de comparação de médias de Tukey, utilizando um intervalo de confiança de 95 %. Nos gráficos, as barras que possuem mesma letra não são estatisticamente diferentes entre si, sendo que as barras de erro indicam o desvio padrão da média.

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Materiais Obtidos via Casting

4.1.1. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD

O processo de esfoliação da argila prístina Laponita RD ocorre à temperatura ambiente em concentração de 1 % (m/v) em água, sem a necessidade de aditivos ou técnicas complementares para atingir tal objetivo. A visualização do processo de esfoliação é bastante nítida, uma vez que após alguns minutos, o sólido branco que estava suspenso em água não mais é visível, evidenciando a formação de uma dispersão coloidal. Ressalta-se,

porém, que esse processo de esfoliação só ocorre em grande extensão quando a dispersão dessa argila em água não supera o valor 2 % (m/v)⁷⁷, o que justifica a concentração empregada. Devido à alta viscosidade da mistura resultante do processo de desestruturação do amido em água, a ruptura da estrutura granular foi feita empregando-se um agitador mecânico no lugar do magnético.

A Figura 15 apresenta os difratogramas de raios X dos reagentes utilizados no preparo dos filmes e dos dois principais constituintes do amido, a amilose e a amilopectina, além do amido termoplástico. Conforme observado, a amilose (curva preta) apresenta um halo de baixa intensidade na região (2θ) entre 12 e 28 °, característico de materiais amorfos e seis picos na região (2θ) entre 27 e 67 °.

Figura 15: Difratogramas de raios X da amilose (preto), amido em pó (azul), amilopectina (vermelho), amido termoplástico B (verde) e Laponita RD (laranja).

Confrontando-se esses valores de 2θ com o banco de dados do programa MDI Jade[®], foi verificado que os picos (2θ) em 27,5, 31,9, 45,6, 54,0, 56,6 e 66,3 ° observados no difratograma da amilose são atribuídos a picos de difração do cloreto de sódio, um provável subproduto do processo de isolamento desse polímero.

O amido de mandioca nativo apresenta picos de difração na região (2θ) entre 15 e 25 ° que estão associados à organização hierárquica das cadeias de amilopectina por todo o grânulo¹⁷. Dentre eles, os picos observados em (2θ) 14,9, 15,2, 17,1, 17,9 e 23,0 ° são característicos da estrutura tipo-A. Entretanto, o mesmo pico em (2θ) 17,1 e outro em 20,0 ° são característicos da estrutura tipo-B, fazendo com que a estrutura cristalina final do amido de mandioca seja uma combinação dos dois tipos, conhecido como tipo-C¹⁷.

A amilopectina, assim como o filme de amido termoplástico, exibe apenas um halo na região entre 12 e 28 °, usualmente atribuído a materiais amorfos ou que apresentam organização estrutural de baixo alcance. No amido termoplástico, esse halo é observado devido ao processo de desestruturação do amido, que rompe a estrutura granular de maneira irreversível¹⁷. O plastificante, por sua vez, desempenha um papel fundamental de inserção entre as cadeias poliméricas através da formação de interações fortes, como as ligações de hidrogênio. Essas interações previnem que as interações intercadeias poliméricas se estabeleçam, permitindo a obtenção de materiais flexíveis e maleáveis¹¹⁸.

Devido à alta natureza hidrofílica das argilas esmectitas intercaladas com íons de metais alcalinos, o difratograma de argilas prístinas geralmente apresenta um pico largo acima do pico do espaçamento basal relacionado apenas à presença de íons Na^+ ($2\theta = 6,75^\circ$; $d_{001} = 13,1 \text{ \AA}$). Esse fenômeno é ocasionado pela presença de uma pseudo-camada de moléculas de água (valor próximo a 2,5 Å de espessura)¹¹⁹ que rodeiam os cátions presentes no domínio interlamelar, acarretando em um aumento no espaçamento basal detectado⁵⁵.

Durante o processo de produção dos filmes contendo argila, as partículas inorgânicas dispersadas em água foram adicionadas no amido desestruturado antes da adição do plastificante para que a interação entre o material lamelar e a fase polimérica fosse maximizada e diminuísse a probabilidade de incorporação do glicerol na região interlamelar da argila, uma vez que polióis tendem facilmente a formar estruturas intercaladas do tipo bicamada com argilas esmectitas¹²⁰.

Figura 16: Difratogramas de raios X do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 2,5 % A (azul), AmidoLap 2,5 % B (verde), AmidoLap 5,0 % A (ciano), AmidoLap 5,0 % B (laranja) e Laponita prístina (magenta).

Os difratogramas de raios X dos filmes produzidos contendo diferentes quantidades de Laponita prístina e glicerol são mostrados na Figura 16. Para a série de filmes contendo 2,5 e 5,0 % contendo 1,0 mL de plastificante (série A), um pico alargado centrado em aproximadamente (2θ) 4,6 e 4,0 °, respectivamente, foi observado, resultando em valores de espaçamento basal de 19 e 22 Å. Esses valores indicam a possibilidade de que o glicerol

esteja co-intercalado juntamente com as cadeias poliméricas do amido. De acordo com a literatura, o espaçamento basal de esmectitas intercaladas com glicerol é de cerca de 17,0 Å^{120,121}.

Para a série de filmes contendo maior quantidade de plastificante, a mesma tendência de aumento do espaçamento basal entre os filmes contendo 2,5 e 5,0 % de argila também foi observada, embora os valores médios da posição dos picos não sejam facilmente determinados devido à alta intensidade da linha base em valores baixos de 2 θ .

A Figura 17 mostra as curvas TGA dos filmes de amido termoplástico contendo diferentes quantidades de plastificante, assim como do glicerol e da Laponita prístina. Todas as amostras à base de amido apresentam um primeiro evento de perda de massa desde a temperatura de início da análise até 150°C, associado à liberação de moléculas de água presentes na matriz polimérica. A amostra amido termoplástico A apresenta uma maior percentagem de perda de água (7,5 %) do que seu análogo contendo maior quantidade de plastificante (6,4 %).

Devido à menor quantidade de plastificante no primeiro sistema, uma maior quantidade de moléculas de água fica alocada pela matriz polimérica e atuam como co-plastificante. Embora a água seja considerada como o melhor plastificante para sistemas amiláceos^{122,123}, seu uso como plastificante é limitado, uma vez que sua liberação para a atmosfera ocorre em grande quantidade em ambientes de baixa umidade, tornando o filme polimérico quebradiço. A Laponita exhibe apenas um evento de perda de massa, que ocorre desde a temperatura ambiente até aproximadamente 200 °C, relacionado com a liberação de moléculas presentes no domínio interlamelar e adsorvidas na superfície externa das lamelas¹²⁴. A quantidade total de água perdida nesse evento foi de 13 %.

Figura 17: Curvas TGA do amido em pó (preto), amido termoplástico A (azul), amido termoplástico B (verde), glicerol (laranja) e Laponita prístina (cinza). Fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹.

Todos os filmes de amido termoplástico apresentam uma ligeira antecipação no principal evento de perda de massa (aproximadamente 300 °C) em comparação com os grânulos de amido. Esse evento, associado a um processo não-oxidativo que ocorre em sistemas baseados em amidos, ocorre pela fragmentação de partes da cadeia polimérica^{125,126}, uma vez que segmentos da cadeia de amido aumentam sua vibração após ser fornecida energia ao sistema. Os grânulos de amido apresentam um alto nível de organização hierárquico, otimizado pela formação de duplas hélices entre cadeias adjacentes de amilopectina^{17,127}. Uma vez que a estrutura de dupla hélice é destruída no amido termoplástico, a mobilidade das cadeias poliméricas é aumentada, resultando em uma antecipação no principal evento de perda de massa¹²⁸ com relação ao grânulo de amido

prístino. Essa antecipação se torna ainda mais visível com o aumento da quantidade de plastificante na formação do filme.

Os valores *onset* do principal evento de perda de massa são os seguintes: grânulos de amido - 313 °C, seguido pelo sistema amido termoplástico A - próximo a 300 °C, e pelo amido termoplástico B, em 275 °C. A diferença entre os valores *onset* nesse evento também é causada pela decomposição do glicerol, afetando mais substancialmente o sistema de amido termoplástico contendo maior quantidade de plastificante, uma vez que a diferença de plastificante nesses sistemas está em torno de 32 %.

Em ambos os casos, não é observado o início do segundo evento de perda de massa em temperaturas inferiores a 200 °C, temperatura na qual 80 % da massa do glicerol isolada é decomposta quando isolada ou pura. Devido ao íntimo contato existente entre a fase polimérica e o plastificante através da formação de um alto número de ligações de hidrogênio, a decomposição do glicerol inicia-se a temperaturas mais altas: em 200 °C para o amido termoplástico B e 220 °C para o amido termoplástico A.

Na Figura 18 estão mostradas as curvas TGA dos filmes contendo quantidades diferentes de argila e plastificante. De maneira geral, todas as curvas analisadas se sobrepõem até valores de temperatura próximos a 330 °C, indicando não haver mudanças significativas nas propriedades térmicas dos filmes com composições distintas. No caso estudado, não foi encontrada evidência de um efeito protetor do material lamelar de baixa anisotropia espacial sobre a fase polimérica. Concomitantemente, a antecipação do principal evento de perda de massa devido à presença de uma maior quantidade de plastificante nos filmes híbridos da série B não foi observada. Esse fenômeno pode ser explicado através de uma interação parcial e possivelmente da intercalação do plastificante nas galerias da argila, conforme sugeridos pelos difratogramas de raios X. Nesse caso, a intercalação parcial do

glicerol resultaria em um aumento da estabilidade térmica desse poliol e, portanto, aumentaria a temperatura de início de sua decomposição.

Figura 18: Curvas TGA do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLap 5,0 % A (verde) e AmidoLap 5,0 % B (laranja). Fluxo de ar sintético de 50 mL.min⁻¹.

Os valores de $\tan \delta$ dos filmes contendo diferentes quantidades de plastificante dos nanocompósitos de amido e argila (na proporção 5,0 % em massa) estão mostrados na Figura 19 (a descrição sobre a obtenção dos valores de $\tan \delta$ se encontra no apêndice A dessa Tese). Todas as amostras analisadas exibiram dois sinais principais, ambos atribuídos a eventos diferentes entre si. O primeiro sinal, que possui valores máximos entre - 56 e - 45 °C, dependendo da presença de argila e da quantidade de plastificante no filme, está associado com a relaxação- β das cadeias poliméricas^{85,129}. Esse processo de relaxação está relacionado

com a mobilidade do esqueleto carbônico das cadeias poliméricas¹³⁰ em domínios do material analisado contendo maior quantidade de glicerol^{131,132}.

A presença do plastificante pode afetar profundamente a mobilidade local das cadeias poliméricas. Diferentemente da água, uma única molécula de glicerol pode interagir com pontos distintos de uma mesma cadeia polimérica devido à presença de três grupos hidroxila em sua constituição, resultando em uma maior extensão na restrição da mobilidade local das cadeias poliméricas. Como resultado, os valores máximos de relaxação- β encontrados foram de - 56 °C para a amostra amido termoplástico A e - 47 °C para o amido termoplástico B, uma vez que no sistema contendo menor quantidade de glicerol, moléculas de água presentes no filme polimérico atuam como plastificante em maior extensão.

Figura 19: Valores de $\tan \delta$ do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 5,0 % A (azul) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

A presença de material lamelar na composição do filme altera ligeiramente o valor máximo de temperatura: - 53 °C para a amostra AmidoLap 5,0 % A e - 45 °C para a amostra

AmidoLap 5,0 % B. A maior diferença causada pela presença de argila na constituição do filme à base de amido ocorre nos sistemas com menor quantidade de plastificante (série A), ocasionada possivelmente pelo incremento na extensão de segmentos de polímero que não interagem com o plastificante devido à sua intercalação na argila.

O outro sinal observado em valores maiores de temperatura, variando de 62 a 90 °C, é atribuído à temperatura de transição vítrea (T_g) desses sistemas^{131,133,134}. A maior variação observada na T_g está relacionada com a quantidade de glicerol nos filmes, embora a presença de material inorgânico também afete os resultados. Diferentemente do esperado, a amostra amido termoplástico A apresenta o maior valor de T_g dentre todas as amostras analisadas: aproximadamente 92°C. Entretanto, a amostra AmidoLap 5,0 % A, contendo a mesma quantidade de plastificante, apresenta um valor máximo de T_g próximo a 78 °C, o mesmo valor das demais amostras analisadas. Devido às pequenas dimensões das partículas de argila, é possível sugerir que essas entidades inorgânicas também funcionam como “plastificantes locais”, uma vez que sua inserção entre cadeias adjacentes de polímero acarreta em uma redução significativa na interação lateral intercadeias, resultando em uma diminuição no valor final da T_g ^{129,135,136}.

A influência das partículas inorgânicas na topografia dos filmes preparados foi avaliada através da microscopia eletrônica de varredura (Figura 20). Como pode ser observado, os grânulos de amido de mandioca se apresentam como partículas esferoidais de dimensões micrométricas¹³⁷. Durante o processo de gelatinização, o sistema organizado é destruído devido à presença de uma fonte de calor constante e solvente, evidenciado pela ausência de partículas arredondadas depois de terminada a evaporação do solvente. Independente da quantidade de plastificante, as amostras da série amido termoplástico apresentam uma

superfície relativamente plana com pequenas porções de sua superfície com características de uma topografia do tipo duna.

Figura 20: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do pó de amido (superior esquerda), amido termoplástico B (superior direita), AmidoLap 2,5 % B (inferior esquerda) e AmidoLap 5,0 % B (inferior direita).

Quando as partículas inorgânicas são inseridas no sistema, a rugosidade superficial é aumentada com o aumento da quantidade de material lamelar na composição dos filmes, possivelmente causada por um acúmulo preferencial das partículas inorgânicas nas superfícies. Embora a superfície tenha sido modificada pela presença de argila, não foram observados pontos de acúmulo na superfície da matriz polimérica, indicando uma boa dispersão da Laponita por toda a extensão do polímero.

Figura 21: Máxima resistência à tração do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 5,0 % A (magenta) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

As Figuras 21 a 23 mostram os histogramas dos resultados mecânicos, decompostos em suas três componentes: máxima resistência à tração (Figura 21), alongação máxima (Figura 22) e módulo de elasticidade (Figura 23). A descrição sobre a obtenção desses parâmetros se encontram no apêndice A dessa Tese. Ambos os componentes dos filmes, o glicerol e o material lamelar, influenciam no resultado final das análises de maneiras distintas. Uma vez que o glicerol enfraquece a interação entre cadeias poliméricas adjacentes devido à sua inserção entre as macromoléculas¹¹⁸, o aumento de sua quantidade no filme resulta em uma diminuição na máxima resistência à tração¹³⁸ (Figura 21). Outra consequência, resultante da menor resistência ao deslizamento entre cadeias poliméricas vizinhas em virtude da presença de plastificante, é de que os filmes contendo maiores quantidades de glicerol exibem maiores valores de alongação máxima em comparação com filmes com baixo conteúdo de plastificante¹³⁹ (Figura 22). Entretanto, uma vez que ambas as

concentrações de plastificante empregadas nessa Tese para a preparação dos filmes pelo método de evaporação do solvente são consideradas baixas¹²⁹, os filmes exibem um comportamento quebradiço e apresentam baixos valores de alongação antes da ruptura.

Figura 22: Alongação máxima do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 5,0 % A (magenta) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

Por outro lado, a presença de partículas inorgânicas lamelares resulta em um aumento na força necessária para promover o deslizamento das cadeias poliméricas graças ao estabelecimento de um grande número de ligações de hidrogênio e interações do tipo íon-dipolo entre as fases⁷². Estatisticamente, foi encontrado que apenas nos sistemas contendo maior quantidade de plastificante (série B), a Laponita foi capaz de aumentar a máxima resistência à tração em comparação com o amido termoplástico. De modo geral, são reportados na literatura estudos envolvendo amido termoplástico e argila montmorilonitas, nos quais baixas quantidades de material lamelar na composição dos híbridos (menor que 10,0 % em massa) resultam em uma melhora nesse parâmetro^{140,141}.

Figura 23: Módulo de elasticidade do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 5,0 % A (magenta) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

Considerando os valores de alongação máxima mostrados na Figura 22, os nanocompósitos contendo Laponita, um material lamelar de baixa razão de aspecto comparado às argilas montmorilonitas naturais, exibe um comportamento diferente daquele observado em outros estudos. Para alguns polímeros, a presença de argila tem um impacto negativo na alongação dos filmes devido à alta interação entre as fases polimérica e lamelar^{3,64}. Neste estudo, não foram encontradas evidências estatísticas de diferenças no resultado de alongação máxima entre as séries com diferentes quantidades de plastificante e argila (Figura 22). Resultados similarmente inconclusivos são reportados no trabalho de Tang e colaboradores¹⁴⁰, através do estudo de diferentes materiais híbridos compostos por fontes distintas de amido, como a batata e o trigo, e uma montmorilonita natural. Entretanto, os valores de máxima resistência à tração de amido termoplástico e dos filmes híbridos contendo argila se encontram na faixa entre 10 e 30 MPa e alongação máxima de 2

a 10 %, valores esses comumente encontrados para filmes de amido termoplástico e híbridos com silicatos lamelares contendo 20 % de plastificante em sua composição^{142,143}.

Os filmes à base de amido contendo baixas quantidades de plastificante são geralmente rígidos e quebradiços¹¹⁸. Um aumento no teor de plastificante nos filmes é responsável pela diminuição na rigidez por ocasionar a diminuição da interação entre as cadeias do polímero^{118,135}. Entretanto, sob o ponto de vista estatístico, não foram encontrados evidências de variação nos resultados de módulo de elasticidade nos filmes contendo diferentes quantidades de plastificante e material lamelar (Figura 23). Em um trabalho publicado por Cheng e Evans¹⁴⁴, foi mostrado que a presença de materiais lamelares com razão de aspecto menores (uma hectorita em comparação com uma montmorilonita) resulta em uma melhora modesta no módulo de elasticidade com relação a partículas que apresentam valores maiores de razão de aspecto em sistemas à base de amido. Esse fato se deve à maior restrição no movimento das cadeias poliméricas quando interagem com materiais lamelares que apresentam maior área por partícula¹⁴⁵.

Figura 24: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão da amostra

AmidoLap 5,0 % B.

A Figura 24 mostra a imagem por microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra contendo 5,0 % de material lamelar. Esse sistema possui, em geral, uma boa distribuição das partículas inorgânicas ao longo da matriz polimérica. Na imagem existe a presença de poucos tactóides, e a maioria das partículas possui diâmetro médio entre 20 e 30 nm, valores usuais encontrados para o diâmetro da Laponita¹⁴⁶. Devido à presença em baixa quantidade de partículas inorgânicas empilhadas mesmo no sistema contendo 5,0 % de argila, existe uma vasta interface de interação entre a fase lamelar e a matriz polimérica, responsável pela melhora de algumas propriedades dos nanocompósitos em comparação aos plásticos prístinos, conforme será discutido a seguir.

Figura 25: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 5,0 % A (magenta) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

Os ensaios de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio foram realizados e os resultados estão mostrados nas Figuras 25 e 26, respectivamente. Devido à alta natureza hidrofílica dos polímeros amilose e amilopectina, os valores de permeabilidade ao vapor

d'água de filmes de amido termoplástico estão tipicamente na faixa entre 10^{-8} a 10^{-10} $\text{g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, dependendo da técnica empregada para análise e do tipo e quantidade de plastificante utilizado^{33,142}. Além dos polímeros constituintes do amido, o glicerol apresenta um alto caráter hidrofílico, resultando em um aumento nos valores de permeabilidade ao vapor d'água conforme é aumentada a quantidade desse plastificante no filme³⁸. Entretanto, os resultados de permeabilidade d'água entre ambas as séries contendo diferentes quantidades de plastificante e material lamelar não se mostraram estatisticamente diferentes entre si e entre os filmes de amido termoplástico (A e B) dado a grande dispersividade das medidas obtidas.

Figura 26: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico A (preto), AmidoLap 2,5 % A (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), amido termoplástico B (ciano), AmidoLap 5,0 % A (magenta) e AmidoLap 5,0 % B (verde).

No caso dos valores de permeabilidade ao oxigênio, foi encontrada uma diferença significativa entre as séries causadas pelo teor de plastificante e argila nos filmes, sendo que

os valores encontrados estão na faixa de 10^{-11} g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹, próximo a valores reportados na literatura (entre $0,5 \times 10^{-11}$ e 10^{-12} g.m.m⁻².s⁻¹.Pa⁻¹) para filmes de amido termoplástico contendo carga inorgânica em sua composição¹⁴². Os resultados sugerem que quando materiais lamelares são incorporados nos filmes, essas partículas criam um caminho tortuoso pelo polímero, aumentando o tempo de residência das moléculas de gás na fase orgânica e por consequência, diminuindo a difusão gasosa^{72,147}.

De acordo com os dados coletados, ocorre um aumento na permeabilidade ao oxigênio molecular nos filmes contendo maior quantidade de plastificante. O mesmo efeito também é observado em filmes à base de proteínas^{148,149}, para os quais o aumento na permeabilidade está associado ao aumento do volume livre entre as cadeias poliméricas resultante da maior mobilidade das macromoléculas devido à maior concentração de plastificante. Como resultado, as moléculas de gás podem se difundir mais rapidamente por uma dada seção através dessas vacâncias existentes na membrana.

Figura 27: Isotermas de sorção de água do amido termoplástico A (preto), amido termoplástico B (vermelho), AmidoLap 5,0 % B (azul) e Laponita prístina (verde).

A Figura 27 mostra as isotermas de absorção de água dos filmes de amido termoplástico e contendo argila (para comparação, a Laponita prístina também foi estudada). O fenômeno de absorção, utilizado para obter resultados numéricos sobre a hidrofilicidade e a extensão da interação da água com os componentes dos filmes, está principalmente ligado a dois fatores distintos. O primeiro está relacionado com a afinidade de cada componente do filme com a água e o segundo, com a quantidade de cada um deles.

Embora seja esperado que os filmes contendo maior quantidade de glicerol apresentem maiores valores de absorção de água devido a sua alta hidrofilicidade causada pela presença de três grupos hidroxila em sua composição, ambas as séries contendo diferentes quantidades diferentes de plastificante exibem o mesmo perfil de absorção de água. Mas, por estar comparativamente em uma concentração muito menor do que a matriz polimérica que por si só exibe alto grau de hidrofilicidade, não são observados mudanças significativas no processo de absorção de água em ambas as quantidades de plastificante empregadas para a produção dos filmes. Conforme os dados coletados, é possível observar que a Laponita prístina possui um alto grau de absorção de água, mesmo em baixos valores de umidade relativa devido à presença de íons Na^+ que são altamente hidratáveis¹⁵⁰. Entretanto, da mesma forma que o glicerol, dada a sua pequena quantidade na composição dos filmes em comparação com a matriz polimérica, não são observados diferenças nesses filmes em comparação com o amido termoplástico.

4.1.2. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD Modificada com Berberine

Dadas as quantidades iniciais dos reagentes utilizados na reação de troca iônica dos íons Na^+ pelo cátion berberine na Laponita e com os dados de capacidade de troca iônica dessa argila ($\text{CEC} = 47 \text{ meq/ } 100 \text{ g}$)¹⁵¹, pôde-se substituir teoricamente cerca de 30 % do

total inicial de íons Na^+ presentes inicialmente. Caso ocorra a incorporação de berberine na argila, sua massa representaria aproximadamente 9,0 % do total (em massa) do híbrido. Uma quantidade relativamente baixa de berberine foi utilizada para modificar a argila, já que uma maior extensão da presença desse corante no material lamelar o tornaria mais hidrofóbico, afetando sua dispersão no amido.

Os difratogramas de raios X (Figura 28) da argila prístina e do material inorgânico intercalado com corante são muito similares em toda a região compreendida entre (2θ) 10 e 70° (dados não mostrados). Isso ocorre devido à ausência de picos harmônicos oriundos da intercalação e pelo fato de que os sinais obtidos em valores mais altos de 2θ também podem ser referentes às famílias de planos das lamelas e que não são modificadas após o processo de modificação da argila.

Figura 28: Difratogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % (azul), LPN-Berb (laranja) e Laponita prístina (verde).

Comparando os difratogramas da amostra LPN-Berb e da Laponita prístina (Figura 28), é possível observar que ambas possuem um sinal de intercalação em (2θ) $6,75^\circ$ ($d_{001} = 13 \text{ \AA}$). Na Laponita, esse sinal aparece alargado em função da desorganização da camada de solvatação de moléculas de água que circundam os íons Na^+ ⁵⁵. Já no híbrido LPN-Berb, o sinal aparece muito mais definido, possivelmente em função da combinação de dois efeitos.

O primeiro efeito está relacionado com a co-intercalação do cátion berberine no domínio interlamelar da argila e, uma vez que esse íon é essencialmente plano, o espaçamento basal resultante é próximo ao reportado para argilas montmorilonitas contendo íons Na^+ solvatados¹⁵². No segundo efeito, os íons berberine apenas revestem a superfície externa da argila e pelo fato dessa espécie possuir um menor caráter hidrofílico, o acesso de moléculas de água no domínio interlamelar para solvatar os íons Na^+ é diminuído. Como resultado, o sinal referente ao material intercalado com os íons Na^+ aparece com maior definição.

Quando ocorre a incorporação do híbrido LPN-Berb nos filmes de amido, observa-se um ligeiro deslocamento na posição do máximo referente ao pico de intercalação: (2θ) $6,10^\circ$ ($d_{001} = 14,5 \text{ \AA}$) para a amostra AmidoLPN-Berb 2,5 % e (2θ) $5,95^\circ$ ($d_{001} = 14,9 \text{ \AA}$) para a amostra AmidoLPN-Berb 5,0 %. Com o aumento da quantidade de material lamelar no filme, aumentam-se numericamente as interações entre o a fase inorgânica, o polímero e as moléculas de plastificante. Entretanto, a expansão do domínio lamelar para incorporação de espécies mais volumosas ou até sua delaminação pode ser limitada dependendo da ocorrência de uma modificação prévia da superfície e/ou do domínio interlamelar da argila. Em um estudo publicado por Pandey e Singh¹⁵³, foi observado que somente a interação

prolongada do glicerol com argilas montmorilonitas é responsável pela maior contribuição na formação de nanocompósitos intercalados no amido termoplástico.

Figura 29: Curvas TGA dos filmes AmidoLap 5,0 % B (preto) e AmidoLPN-Berb 5,0 % (vermelho), do híbrido LPN-Berb (azul) e do sulfato de berberine (verde).

As curvas TGA dos precursores e dos filmes produzidos são mostradas na Figura 29. O sulfato de berberine ($(C_{20}H_{18}NO_4)_2SO_4 \cdot 3H_2O$) exibe dois principais eventos de perda de massa. O primeiro, que ocorre desde a temperatura de início da análise até 150 °C, está relacionando com a liberação de moléculas de água existentes no sólido prístino, com perda de massa de aproximadamente 10 % (valor teórico 7 %). Após 220 °C, o sólido remanescente exibe um complexo evento de perda de massa que se estende até aproximadamente 700 °C, gerando água ($m/z = 18$) e CO_2 ($m/z = 44$) como principais produtos de decomposição.

O sólido LPN-Berb também exibe dois processos de perda de massa. Assim como o corante na forma não-intercalada, esse material possui uma perda de massa inicial (desde a temperatura ambiente até 180 °C) associado à liberação de moléculas de água que estão

tanto na parte externa quanto no domínio interlamelar, sendo a massa total perdida de 5 %, além de um pequeno processo de perda de massa atribuído à oxidação parcial do corante. Posteriormente, acima de 240 °C inicia-se a decomposição oxidativa do corante, que se estende até 780 °C. Nos resultados obtidos pelas curvas TGA não são observadas alterações no valor de início de temperatura desse processo de decomposição quando se compara o sulfato de berberine e o corante intercalado na argila. Uma vez que a perda de massa da argila sódica no intervalo de temperatura de 240 - 780 °C é muito baixa (menor do que 2 %), pode-se admitir que esse evento de decomposição está associado somente à decomposição do berberine. Analisando-se os valores de perda de massa da argila modificada (aproximadamente 12 %) e subtraindo a variação de massa nesse mesmo intervalo (240 - 780 °C) para a argila prístina, estima-se um conteúdo total de aproximadamente 10 % em massa de material orgânico incorporado junto à argila. Portanto, esse valor indica que todo o berberine empregado incorporado foi na Laponita.

Os filmes de amido de mandioca contendo o material lamelar prístino ou modificado com berberine exibem uma grande similaridade em suas curvas de decomposição até a temperatura de 450 °C. Esse resultado indica que a presença do corante não afeta o processo de decomposição não-oxidativa das cadeias poliméricas do amido.

Os espectros eletrônicos UV-Vis do sulfato de berberine sólido, do material híbrido LPN-Berb e do filme AmLPN-Berb 5 % estão mostrados na Figura 30. O cátion berberine apresenta uma banda larga na região de 430 nm, responsável pela intensa coloração amarela, além de mais duas regiões de absorção na região do ultravioleta, em 347 e 266 nm.

Os espectros eletrônicos do berberine intercalado na argila e do material híbrido disperso na matriz polimérica mostram um deslocamento batocrômico na banda observada em torno de 430 nm para o corante prístino para 450 nm. Esse deslocamento batocrômico

pode ser explicado através de mudanças na polaridade do entorno dos íons de corante após interação com a superfície da argila, conforme mostram estudos da interação do corante Rodamina B com montmorilonita e hectorita¹⁵⁴. Além da banda na região do visível, as outras duas bandas existentes na região do UV sofrem alterações, tanto em sua posição máxima quanto em seu perfil, corroborando com a proposição de alteração dos níveis eletrônicos do corante quando interagem com a argila.

Figura 30: Espectros eletrônicos UV-Vis do sulfato de berberine sólido (preto), da LPN-Berb (azul) e do filme AmidoLPN-Berb 5,0 % (laranja).

Outro resultado significativo está no deslocamento batocrômico da banda em 292 nm na amostra LPN-Berb com relação ao sulfato berberine (266 nm) e o filme contendo berberine imobilizado na argila (272 nm). A redução na intensidade e o deslocamento dessa banda, associada a uma transição $\pi \rightarrow \pi^*$ ^{155,156}, indica que no híbrido LPN-Berb, assim como em outros sistemas corante-argila¹⁵⁷, o berberine exibe uma maior interação dos pares de elétrons das duplas ligações com os átomos de oxigênio da superfície da lamela. Isso ocorre

devido ao maior grau de confinamento do corante no sistema sólido LPN-Berb com relação às amostras da série AmidoLPN-Berb. No sistema LPN-Berb, as lamelas da fase inorgânica se encontram majoritariamente na forma empilhada, aumentando o grau de contato do cátion berberine com uma lamela situada acima e abaixo do esqueleto carbônico. Após sua incorporação no filme, o sólido LPN-Berb gera partículas que apresentam menor grau de empilhamento dos tactóides, diminuindo o nível de confinamento do corante.

Os espectros Raman do corante livre e intercalado na argila estão mostrados na Figura 31. São observadas duas alterações nos espectros registrados: notadamente o desaparecimento ou redução na intensidade de algumas bandas ou o surgimento de novas bandas após o processo de intercalação, marcados com asterisco nos espectros. No sulfato de berberine, observa-se a presença de uma banda em 970 cm^{-1} (£) relativa ao estiramento simétrico da ligação S-O do ânion sulfato¹⁵⁸. Já no material híbrido LPN-Berb, a presença de uma banda em 680 cm^{-1} (#) é relativa ao estiramento simétrico da ligação Si-O da argila.

Figura 31: Espectros Raman ($\lambda_{\text{exc}} = 1064\text{ nm}$) do sulfato de berberine (preto) e LPN-Berb (vermelho). # se refere à uma banda da Laponita; £ se refere à uma banda do ânion SO_4^{2-} .

Um indício de interação entre o berberine e as lamelas da argila pode ser monitorado através do monitoramento da banda em 832 cm^{-1} , atribuída ao estiramento das ligações C-O existentes no composto orgânico^{156,159}. Após sua intercalação na Laponita, ocorre uma acentuada diminuição na intensidade dessa banda, indicando uma forte interação entre este ponto e a superfície da argila. As bandas em 1446 e 1569 cm^{-1} , atribuídas a deformações no plano dos anéis aromáticos do corante¹⁵⁹ sofrem uma redução considerável em suas intensidades após incorporação nas lamelas do material inorgânico, confirmando a proposta de confinamento do corante no interior das galerias da argila.

Figura 32: Imagens de microscopia eletrônica de varredura (acima) do híbrido LPN-Berb (esquerda), da Laponita prístina (direita) e de microscopia óptica (abaixo) dos filmes AmidoLPN-Berb 5,0 % (esquerda) e AmidoLap 5,0 % B (direita).

As imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura das partículas lamelares Laponita prístina e LPN-Berb, assim como por microscopia óptica dos filmes AmidoLPN-Berb 5,0 % e AmidoLap 5,0 % B estão mostradas na Figura 32. A Laponita prístina se apresenta na forma de grânulos micrométricos, embora sob sua superfície seja possível observar a presença de pequenos agregados. Por outro lado, a incorporação de berberine no sistema lamelar acarreta em uma mudança profunda na morfologia das partículas, causando um maior adensamento das lamelas em virtude de sua maior área de interação por íon quando comparada aos íons Na^+ . Como resultado, as partículas no sistema LPN-Berb se mostram na forma de grandes agregados, porém exibindo acentuado hábito lamelar.

Nas imagens dos filmes obtidas por microscopia óptica, registradas em uma ampliação muito menor do que as imagens registradas por microscopia eletrônica de varredura, é possível observar com mais clareza os detalhes da superfície dos filmes e possíveis efeitos da presença de partículas inorgânicas em sua topografia. Diferentemente do que havia se registrado para a amostra AmidoLap 5,0 % B usando a microscopia eletrônica de varredura, observa-se que a superfície da amostra consiste de um grande número de sulcos e irregularidades causadas pelo processo de evaporação da água durante a preparação dos filmes. Embora seja irregular, a superfície da amostra contendo argila não-modificada não mostra sinais de aglomeração ou acúmulo preferencial da argila em sua superfície. Por outro lado, a amostra AmidoLPN-Berb 5,0 % apresenta uma grande quantidade de depressões ao longo da área analisada, bem como a presença de pontos escuros em seu interior. Esses pontos de acúmulo são atribuídos à presença de material lamelar que não foi completamente disperso na matriz polimérica e que, por consequência, podem afetar de maneira negativa o desempenho mecânico do filme.

As Figuras 33 a 35 mostram os dados de análise mecânica, decompostos em suas três componentes: máxima resistência à tração (Figura 33), elongação máxima (Figura 34) e módulo de elasticidade (Figura 35). A diminuição significativa nesses valores quando confrontado com os dados da série AmidoLap está intimamente relacionada com o grau de dispersão das partículas inorgânicas pela matriz polimérica. Como visto nos resultados anteriores, as imagens de microscopia óptica da série contendo argila prístina mostram uma boa dispersão das partículas de Laponita por toda a extensão do material polimérico. Conforme é reportado na literatura, o fenômeno de esfoliação dessa argila em meio aquoso é extremamente simples e não requer auxílio de outros equipamentos ou reagentes para que possa ocorrer¹⁶⁰.

Figura 33: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Os filmes contendo o híbrido LPN-Berb em sua composição, nas quantidades de 2,5 e 5,0 % não mostram diferenças estatísticas em comparação com o filme termoplástico.

Porém, observa-se uma grande diferença nos resultados dessa série em comparação com a série AmidoLap contendo a mesma quantidade de plastificante. Nessa comparação, com relação à máxima resistência a tração, os resultados mostram uma piora no desempenho de 38 % no filme contendo 2,5 % de LPN-Berb e 43 % no filme contendo 5,0 % de LPN-Berb com relação às amostras AmidoLap 2,5 % e AmidoLap 5,0 %, respectivamente.

Figura 34: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Deve-se salientar que há uma maior dificuldade na obtenção de partículas de Laponita delaminadas em água após a modificação parcial dos íons Na^+ ¹⁶¹, em especial após intercalação com íons que apresentam menor caráter hidrofílico. A troca por íons menos hidrofílicos prejudica a entrada de moléculas de solvente, nesse caso a água, para o interior do domínio interlamelar, dificultando o processo de quebra da estrutura de empilhamento.

Como resultado, as partículas exibem um maior nível de agregação, geralmente exibindo tamanhos variáveis, comumente na faixa micrométrica. A presença de agregados

na porção polimérica resulta na presença de “buracos” ou regiões com uma menor quantidade de polímero. Essas regiões causam uma piora significativa no desempenho mecânico dos filmes por criarem pontos de início de ruptura da fase polimérica^{162,163}.

Figura 35: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

A presença desses agregados, conforme mostrado pela microscopia óptica, limita a distensibilidade máxima alcançada pelos filmes de AmidoLPN-Berb, exibindo uma diminuição no valores de alongação mesmo em comparação com o amido termoplástico. Quando comparada com a série contendo argila não-modificada, observa-se uma redução de 45 % na alongação do filme contendo 2,5 % de LPN-Berb e de 48 % na alongação do filme contendo 5,0 % de LPN-Berb.

Curiosamente, observa-se uma melhora no módulo de elasticidade dos filmes contendo argila modificada com berberine a níveis muito próximos daqueles contendo argila não-modificada. Isso ocorre porque o módulo de elasticidade é calculado utilizando-se

apenas a porção inicial das curvas de tração por alongação, que analisa a componente elástica dos sistemas e está relacionado à resistência à deformação¹⁶⁴. Nesse caso, devido às interações existentes entre a fase polimérica e a fase inorgânica modificada, através da contribuição da formação parcial de ambos os tipos de nanocompósitos (esfoliado e intercalado), conforme mostrado pelos dados de difratometria de raios X, há uma diminuição no deslizamento das cadeias poliméricas. Essas interações resultam em um sistema que apresenta maior resistência à deformação em sua porção elástica.

Figura 36: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio dos filmes de amido contendo o material híbrido LPN-Berb estão mostrados nas Figuras 36 e 37, respectivamente. Dada à alta dispersão dos dados dos filmes de amido termoplástico B e amido contendo argila não-modificada, não foi possível estatisticamente concluir se há diferenças entre as séries de filmes AmidoLap e AmidoLPN-Berb em ambas as quantidades

de material lamelar. Entretanto, observa-se que os valores obtidos de permeabilidade para as amostras AmidoLPN-Berb 2,5 e 5,0 % são próximos entre si.

Figura 37: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido Termoplástico B (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLNP-Berb 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Nesse caso, o valor obtido para o primeiro filme é ligeiramente menor do que o segundo, em virtude dos fatores relacionados com a dispersão do material lamelar pela matriz polimérica devido à maior quantidade de material com maior característica hidrofóbica. Conforme observado pela técnica de microscopia óptica, um aumento na quantidade do híbrido LPN-Berb na composição do filme causa uma maior separação de fase devido às características distintas de hidrofiliicidade entre o berberine e o amido, o que dificulta a dispersão da fase lamelar no amido.

Por outro lado, ao medir a difusão gasosa a seco do oxigênio, foram encontradas melhoras significativas nos resultados dos filmes AmidoLPN-Berb em comparação com o amido termoplástico. Os dados revelam que o caminho difusional ampliado criado pelos

filmes contendo o híbrido LPN-Berb prevaleceu com relação a potencial perda de desempenho de barreira criado pela certo nível de segregação entre as fases lamelar e a polimérica. Comparando-se os dados de permeabilidade de oxigênio entre a série de filmes contendo argila prístina e a argila modificada com berberine, não foram observadas diferenças estatísticas entre si em suas respectivas concentrações de material lamelar.

As isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina e do material híbrido LPN-Berb estão mostradas na Figura 38. Os dados na porção inicial das curvas, relacionadas com o aquecimento da amostra para a remoção de toda a água adsorvida nos materiais lamelares indica uma grande diferença no conteúdo total de água entre as partículas. Pelo fato do híbrido conter berberine, cuja molécula apresenta uma grande porção hidrofóbica em sua estrutura, a quantidade inicial de água nesse sistema é cerca de 35 % inferior em comparação com a argila intercalada com íons Na^+ .

Figura 38: Isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina (preto) e do híbrido LPN-Berb (vermelho). Valores de RH: a) 10 %, b) 30 %, c) 50 %, d) 70 % e e) 90 %.

As moléculas de berberine não apenas causam uma mudança na quantidade de água retida nesse sistema à temperatura ambiente, mas também exibe mudanças profundas no padrão de sorção de moléculas de água conforme ocorre um aumento gradual na umidade relativa em que o sistema é exposto (cada letra no gráfico marca o início da variação de RH). Para a Laponita prístina, o aumento na RH resulta em um aumento gradual na quantidade de água sorvida pelo sistema. No caso do híbrido LPN-Berb, observa-se que até valores de 70 % de RH (quarto aumento de ganho de massa), o material exibe uma redução na quantidade de água sorvida em comparação com a argila prístina.

Adicionalmente, nota-se que os equilíbrios de sorção d'água para o material lamelar modificado ocorrem de maneira mais rápida que no caso da Laponita RD, que pode conter múltiplas camadas de moléculas de água no domínio interlamelar¹¹⁹. Outra mudança perceptível está relacionada com a capacidade máxima de retenção de água a 90 % de RH, que apresenta uma variação de 26 % no material lamelar prístino (maior conteúdo) do que no híbrido LPN-Berb (menor conteúdo).

4.1.3. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD modificada com Carnosina

Assim como no sistema contendo Laponita modificada com íons berberine, os difratogramas de raios X na região entre (2 θ) 10 e 70 ° são muito similares entre as amostras Laponita prístina e a Laponita modificada com cátions da molécula de carnosina. O dipeptídeo apresenta em sua constituição três grupos químicos ionizáveis na faixa de pH entre 1 e 10, sendo $pK_{a1} = 2,6$ (grupo carboxílico), $pK_{a2} = 6,6$ (nitrogênio N3 do anel imidazólico) e $pK_{a3} = 9,2$ (grupo amina terminal)¹⁶⁵. Portanto, para valores de pH abaixo de 6, ocorre a protonação parcial dos átomos de nitrogênio N3 do anel imidazólico e a geração de

carosina com carga líquida (1+). Entretanto, deve-se salientar que a presença de Laponita em meio ácido por períodos prolongados pode acarretar danos em sua estrutura^{166,167}.

Figura 39: Difratomogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Carn 5,0 % (azul), LPN-Carn (verde) e Laponita prístina (laranja).

Os difratogramas dos filmes AmidoLPN-Carn 2,5 e 5,0 %, além das amostras amido termoplástico B e LPN-Carn e Laponita prístina, estão mostrados na Figura 39. No difratograma da Laponita modificada com íons de carnosina, é possível observar a presença de um pico em (2θ) $6,75^\circ$ (d_{001}) atribuído à presença de cátions Na^+ no domínio interlamelar. O alargamento desse sinal pode estar relacionado com um maior aumento do teor de água entre as galerias da argila^{55,119}.

Concomitantemente, nota-se a presença de outro sinal bastante largo na região de (2θ) $3,80^\circ$ ($d_{001} = 23,2 \text{ \AA}$), sugerindo a co-intercalação de íons de carnosina na estrutura lamelar. Através dos dados obtidos pelo programa *ChemDraw*, obteve-se os seguintes parâmetros para uma molécula de carnosina: $13,0 \text{ \AA} \times 4,3 \text{ \AA} \times 3,3 \text{ \AA}$. Subtraindo o valor da

espessura de uma única lamela de argila ($9,6 \text{ \AA}$)¹⁶⁸ do espaçamento basal encontrado ($23,2 \text{ \AA}$), conclui-se que o domínio lamelar possui uma altura de $13,6 \text{ \AA}$. Considerando as dimensões de uma molécula de carnosina, acredita-se que a esse íon esteja em um arranjo no qual sua maior dimensão formando um ângulo próximo a 90° com relação à lamela.

Ambos os filmes AmidoLPN-Carn 2,5 e 5,0 % apresentam um pico largo de difração em $(2\theta) 5,0^\circ$ ($d_{001} = 17,7 \text{ \AA}$), resultado de um percentual existente de intercalação de cadeias de polímero no domínio lamelar da Laponita modificada, como também devido à presença de glicerol intercalado¹²⁰. A intensidade desse pico de difração aumenta consideravelmente no filme de amido contendo 5,0 % de LPN-Carn em comparação com aquele contendo menor quantidade (2,5 %), indicando a ocorrência de um maior nível da formação do nanocompósito do tipo intercalado quando é aumentada a quantidade de argila¹⁶⁹. Adicionalmente, foi registrada uma diminuição dos valores de espaçamento basal no sólido LPN-Carn após sua incorporação no meio polimérico. Uma razão para a observação de tal fenômeno reside na reestruturação do domínio lamelar após o processo de esfoliação do material LPN-Carn em água e o posterior reempilhamento com a organização dos íons de carnosina dessa vez formando uma estrutura organizacional do tipo parafínica com relação às lamelas da argila¹⁷⁰ para melhor acomodação das cadeias de polímero.

As curvas TGA do sólido LPN-Carn e dos filmes AmidoLPN-Carn 2,5 e 5,0 % e amido termoplástico B estão mostradas na Figura 40. O híbrido LPN-Carn apresenta um primeiro evento de perda de moléculas de água contidas e adsorvidas em sua estrutura, que se inicia a temperatura ambiente e segue até temperaturas próximas a 200°C . Acima dessa temperatura e até valores de 500°C , o híbrido apresenta uma variação de perda de massa de 3,2 %, enquanto a argila prístina exibe apenas uma variação de massa de 1,5 %. Portanto,

estima-se que a quantidade de carnosina presente na amostra LPN-Carn esteja no intervalo entre 1,7 e 2,0 %.

Figura 40: Curvas TGA dos filmes AmidoLPN-Carn 2,5 % (preto), AmidoLPN-Carn 5 % (vermelho), AmidoLap 5,0 % B (azul), do híbrido LPN-Carn (verde) e da carnosina prístina (laranja).

Os filmes contendo o material lamelar modificado com carnosina exibem uma grande similaridade em seus perfis de decomposição, exceto por uma ligeira antecipação na temperatura *onset* do principal evento de perda de massa, variando de 267 °C para o filme AmidoLPN-Carn 2,5 % e de 261 °C para o filme AmidoLPN-Carn 5,0 %. Entretanto, quando comparados com o filme AmidoLap 5,0 % B, que já exibe uma ligeira antecipação no principal evento de perda de massa em comparação com o amido termoplástico B, observa-se uma grande antecipação na temperatura desse evento. No caso da amostra AmidoLap 5,0 % B, a temperatura *onset* desse evento é de 280 °C. Essa considerável mudança nos valores *onset* de início de decomposição podem estar relacionados com a formação de

intermediários remanescentes do processo de decomposição da carnosina que podem reagir com a estrutura polimérica, tornando-as significativamente mais instáveis.

Figura 41: Imagem por microscopia óptica da superfície da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 %. O mapa de cores de altura foi gerado automaticamente pelo equipamento.

A Figura 41 mostra uma imagem por microscopia óptica da superfície do filme AmidoLPN-Carn 5,0 %. A imagem mostra que a superfície, apesar de não apresentar uma grande variação na altura entre duas regiões da superfície, exibe uma topografia bastante rugosa, através da presença de diversos vales e cristas.

Adicionalmente é observada a presença de algumas depressões próximas às bordas e que possuem colorações mais escuras, com a presença de entidades com formas próximas a bastões dentro dessas regiões. É possível atribuir essas entidades como sendo partículas lamelares de LPN-Carn que não foram completamente dispersas durante o processo de formação dos filmes.

Figura 42: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

As Figuras 42 a 44 mostram os dados de ensaios mecânicos de máxima resistência à tração, alongação máxima e módulo de elasticidade, respectivamente. Estatisticamente, os resultados podem ser divididos em dois grupos: um deles contendo os filmes amido termoplástico B e AmidoLPN-Carn 2,5 % e o outro grupo, contendo as demais amostras. A piora no desempenho da amostra AmidoLPN-Carn 2,5 % com relação à amostra AmidoLPN-Carn 5,0 % pode ser explicada de modo que, comparativamente, existe uma maior proporção de material lamelar segregado do que formando nanocompósitos do tipo intercalado/esfoliado no filme contendo menor quantidade de argila. Como resultado, essa amostra exibe uma variação consideravelmente grande em torno da média.

Figura 43: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Já a amostra contendo 5,0 % de material híbrido LPN-Carn exibe valor de resistência à tração muito próximo ao das amostras contendo 2,5 e 5,0 % de Laponita não-modificada. Conforme observado no difratograma de raios X da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 %, essa amostra apresenta maior contribuição do tipo de nanocompósito intercalado, indicado pelo pico de intercalação três vezes mais intenso do que em comparação com o filme AmidoLPN-Carn 2,5 %. A maior interface de contato entre o material lamelar e a fase polimérica, através da formação de ambos nanocompósitos do tipo intercalado e esfoliado na amostra contendo maior quantidade de argila é responsável pelo aumento na resistência à tração^{3,16,70}. Entretanto, devido à maior interface, nanocompósitos do tipo esfoliado melhoram em maior extensão as propriedades mecânicas dos materiais híbridos em comparação com nanocompósitos do tipo intercalado^{138,171}.

Figura 44: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Com relação à elongação máxima, devido à grande dispersibilidade dos valores obtidos para os filmes amido termoplástico B e AmidoLPN-Carn 5,0 %, não foram encontradas evidências estatísticas que comprovassem a diferença de performance com relação a esse parâmetro. Entretanto, ao se comparar os valores obtidos para as séries individuais de filmes contendo LPN-Carn e Laponita prístina, principalmente na série contendo apenas 2,5 % de material lamelar, observa-se uma diminuição efetiva na elongação do filme AmidoLPN-Carn.

O efeito observado é um resultado direto da dispersibilidade, e por consequência, da esfoliação do sistema lamelar modificado com íons carnosina. Do mesmo modo que o sistema LPN-Berb, a troca parcial dos íons Na^+ por íons menos hidrofílicos acarreta em uma maior dificuldade da incorporação de mais moléculas de água no interior das galerias, dificultando o processo de inchamento e posterior delaminação do sólido¹⁷². Nesse caso, não se torna possível a interação efetiva entre a fase polimérica e a fase lamelar, de forma

que se criam regiões de “vazios” poliméricos pela presença de microagregados de material lamelar^{163,173,190}. No caso da amostra AmidoLPN-Berb, por haver partículas inorgânicas segregadas da fase polimérica (conforme mostra a Figura 41), é possível observar uma grande variação nos resultados em torno da média, embora estatisticamente esse resultado não seja diferente de nenhum outro resultado obtido para os materiais estudados.

Os valores de o módulo de elasticidade dos filmes contendo argila modificada e prístina mostraram um aumento no valor final com relação ao filme amido termoplástico B, acima de 20 %. Essa melhora está relacionada ao alto valor de módulo de elasticidade no plano das partículas lamelares, estimadas em cerca de 230-360 GPa para o caso das esmectitas^{46,174}.

Figura 45: Valores de permeabilidade ao vapor d’água do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio dos filmes de amido contendo o material híbrido LPN-Carn estão mostrados nas Figuras 45 e 46, respectivamente. Do mesmo modo que na série de filmes AmidoLPN-Berb, os materiais híbridos contendo LPN-Carn nas concentrações de 2,5 e 5,0 % não são estatisticamente distintos entre si e em comparação com o amido termoplástico B e a série de filmes AmidoLap, considerando-se a permeabilidade ao vapor d'água. Esse resultado é oriundo da alta dispersibilidade dos dados coletados, além de possíveis erros causados durante o processo de medição. Podem-se citar como prováveis fontes de variação nos resultados a ligeira não-uniformidade na espessura do filme utilizado no teste, a presença de microfissuras não perceptíveis a olho nu, além de escape parcial de vapor d'água do sistema pelo anel de vedação, ao invés de sua permeação pela membrana.

Figura 46: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico B (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLap 2,5 % B (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % (ciano) e AmidoLap 5,0 % B (magenta).

Outra característica marcante dos filmes de amido termoplástico submetidos a essa metodologia reside em uma alta expansão da superfície após a absorção de água, formando uma área rugosa. Como certamente essa nova área exposta, que aumenta gradativamente com o tempo de exposição, é maior do que a área inicial de análise, existe um desvio nos resultados associados com este método em particular.

Os valores de permeabilidade ao oxigênio mostram diferenças significativas entre as séries analisadas. Assim como a série AmidoLap, a série AmidoLPN-Carn em ambas as concentrações apresentou uma diminuição nos resultados de permeabilidade em comparação com o amido termoplástico B. Em valores médios, os filmes contendo argila modificada com íons carnosina em ambas as quantidades apresentaram uma redução de 18 % no valor de permeabilidade. Nessa análise, observou-se que o filme contendo 2,5 % de material híbrido LPN-Carn apresentou valores próximos de permeabilidade com relação ao filme contendo 5,0 %, indicando um aumento no caminho difusional possivelmente causado por um maior conteúdo de partículas esfoliadas do material lamelar (na amostra contendo 5,0 % de LPN-Carn) na área analisada.

As isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina e do material híbrido LPN-Carn estão mostradas na Figura 47. Devido à diferença de hidrofiliicidade entre os íons Na^+ e carnosina, observa-se uma grande diferença no total de água contida nas duas argilas após o processo de aquecimento. Apenas nesse evento, existe uma variação de perda de massa de 27 % do sólido LPN-Carn em comparação com a argila prístina.

Figura 47: Isotermas de sorção-dessorção de água da Laponita prístina (preto) e do híbrido LPN-Carn (vermelho).

O conteúdo máximo de sorção de água a 90 % RH permanece em níveis próximos em ambos os materiais analisados. Entretanto, observa-se uma ligeira antecipação no tempo em que ocorre a máxima sorção de água, que ocorre de maneira mais rápida no material lamelar modificado. Esse fenômeno ocorre devido à menor sorção de moléculas de água pelo sistema LPN-Carn, que estabelece equilíbrio mais rapidamente que a argila prístina e a análise avança mais rapidamente para os próximos níveis de RH.

4.1.4. Nanocompósitos à Base de Amido e Hidróxido Duplo Lamelar intercalado com Carboximetilcelulose

Com o intuito de conhecer a composição química do sólido HDL-CMC, o material foi submetido a uma análise de composição química, empregando as técnicas de absorção

atômica para determinação de metais e análise elementar de CHN para os demais elementos. Os dados coletados se encontram na Tabela 6.

Tabela 6: Resultados da análise elementar e de metais para a amostra HDL-CMC.

	Carbono (%)	Hidrogênio (%)	Nitrogênio (%)	Razão Zn/Al
Calculado ^(a)	22,02	4,42	-	2,00
Experimental	22,80	4,86	-	1,84

^(a) Calculado com base na composição $[\text{Zn}_{2,66}\text{Al}_{1,33}(\text{OH})_8](\text{RU})_{1,33} \cdot 3,0\text{H}_2\text{O}$

Para a amostra HDL-CMC, o valor encontrado para a razão $\text{Zn}^{2+}/\text{Al}^{3+}$ foi de 1,84, ligeiramente abaixo do valor inicialmente esperado. Como a análise elementar não detectou a presença de Cl^- na composição do sólido analisado e pressupondo que todo o carbono contido na amostra é oriundo da carboximetilcelulose, propõe-se a seguinte fórmula química para o composto:

onde RU denota uma unidade média de repetição da cadeia polimérica que apresenta uma carga negativa e que possui massa molar média de $288,3 \text{ g.mol}^{-1}$.

Os difratogramas de raios X dos filmes híbridos contendo hidróxido duplo lamelar intercalado com o polímero carboximetilcelulose estão mostrados na Figura 48. Conforme pode ser visualizado, a amostra HDL-CMC apresenta um largo pico de difração centrado em $(2\theta) 3,6^\circ$ ($d_{003} = 24,5 \text{ \AA}$) e está associado com a possível presença de multicamadas de cadeias de CMC no domínio interlamelar. Essa conclusão é possível de ser feita baseada no

tamanho médio de um anel glicosídico obtido em um cristal de celulose (cerca de 4,0 Å)¹⁷⁵ e no espaçamento basal de 17,5 Å obtido para um HDL constituído por Mg/Al intercalado com CMC obtido por Kang e colaboradores por outra rota sintética¹⁷⁶. O difratograma de raios X do HDL-CMC no intervalo de (2 θ) 2,5 a 70 ° se encontra no apêndice B desta Tese.

Figura 48: Difratogramas de raios X do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul) e HDL-CMC (verde).

Já os filmes híbridos AmidoHDL-CMC mostram uma diminuição no valor de espaçamento basal com relação ao seu precursor lamelar HDL-CMC, exibindo um pico largo de intercalação em (2 θ) 5,2 ° (d_{003} = 17,0 Å). Nesse caso, acredita-se que o processo de dispersão do HDL em água assistido por ultrassom, antes de sua incorporação junto ao amido desestruturado, foi capaz de esfoliar essas partículas em uma grande extensão. Posteriormente, durante o processo de secagem, parte das lamelas esfoliadas de HDL se reagruparam, mas dessa vez, devido ao processo de ultrassom e temperatura empregados para a produção dos filmes híbridos, houve um rearranjo na orientação das cadeias de CMC.

Adicionalmente, pode-se sugerir também que parte do conteúdo de CMC presente inicialmente no sólido HDL-CMC não interagiu eletrostaticamente com a lamela, de modo que o tratamento empregado foi responsável pela liberação dessas cadeias para o meio aquoso, causando uma retração no domínio interlamelar.

Desse modo, apenas uma pequena porção do material lamelar à base de HDL se encontra na forma empilhada, porém podendo conter uma quantidade de CMC diferente daquela obtida inicialmente no sólido inicial para promover uma maior acomodação das cadeias de amido. Pelo fato desse valor de espaçamento basal ser grande o suficiente, acredita-se que também possa conter moléculas de glicerol que foram incorporadas durante o processo de reempilhamento. Em um estudo reportado por Hansen e Taylor, foi observado que o contato de HDLs constituídos por Mg/Al intercalados com ânions carbonato com glicerol aquecido eleva o espaçamento basal inicial, de 7,8 Å para 9,7 Å ¹⁷⁷.

Figura 49: Curvas TGA dos filmes amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul) e do pós carboximetilcelulose na forma sódica (verde) e HDL-CMC (laranja).

As curvas TGA do pó Na-CMC e HDL-CMC, do amido termoplástico e dos filmes híbridos AmidoHDL-CMC nas concentrações de 2,5 e 5,0 % estão mostradas na Figura 49. A carboximetilcelulose na forma sódica apresenta dois principais eventos de perda de massa na faixa de temperatura investigada. O primeiro está relacionado com a liberação de moléculas de água adsorvidas em sua estrutura, que ocorre desde a temperatura ambiente até 150 °C. Posteriormente, em temperaturas acima de 240 °C, o polímero sofre decomposição através de um complexo mecanismo de fragmentação, formando um resíduo carbonáceo em temperaturas acima de 300 °C ¹⁷⁸.

Figura 50: Curvas MS associadas ao fragmento $m/z = 44$ (CO_2) associados às curvas TGA dos sólidos Na-CMC (verde) e HDL-CMC (cinza).

Após a incorporação da carboximetilcelulose na estrutura de HDL, observou-se uma melhora considerável na estabilidade térmica do polímero imobilizado na matriz inorgânica frente à CMC prístina. No caso do híbrido, observou-se a liberação de moléculas de água,

desde a temperatura ambiente até valores próximos a 280 °C (apêndice B anexado a esta Tese). Com o intuito de averiguar os produtos oriundos desse processo de perda de massa, registrou-se, concomitantemente com as curvas TGA, as curvas MS associadas ao fragmento $m/z = 44$ (CO_2), mostrados na Figura 50. É possível observar que no híbrido HDL-CMC, a liberação do fragmento associado ao gás carbônico inicia-se apenas acima de 270 °C, indicando um atraso no processo decomposição das cadeias de CMC após sua intercalação.

Figura 51: Imagens de microscopia eletrônica de varredura do sólido HDL-CMC (esquerda) e do filme AmidoHDL-CMC 5,0 % (direita).

Curiosamente, os filmes AmidoHDL-CMC exibem uma antecipação no principal evento de perda de massa (liberação de gás carbônico) em comparação com o amido termoplástico B, com temperatura *onset* de decomposição encontrada em 269 °C.

As imagens de microscopia eletrônica de varredura do precursor HDL-CMC e do filme AmidoHDL-CMC 5,0 % estão mostrados na Figura 51. É possível observar que o agregado de HDL-CMC é constituído por uma grande quantidade de partículas onduladas, diferentemente dos tactóides na morfologia de *rosa de areia* (“sand rose”) reportada para HDL intercalados

com íons inorgânicos¹⁷⁹. Esse dado sugere que a carboximetilcelulose influenciou na etapa de crescimento das lamelas de HDL. Na imagem da superfície do filme AmidoHDL-CMC 5,0 % é possível observar uma grande dispersão das partículas de HDL pela superfície do filme, sem a presença de grandes agregados de material lamelar segregados da fase polimérica, que poderiam comprometer o desempenho mecânico desse filme.

Figura 52: Máxima resistência à tração do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul).

As Figuras 52 a 54 mostram os dados de ensaios mecânicos de máxima resistência à tração, alongação máxima e módulo de elasticidade, respectivamente. Estatisticamente, não foram encontradas diferenças significativas entre os filmes contendo HDL-CMC e o filme amido termoplástico B nos resultados de resistência máxima à tração. Entretanto, ao comparar apenas as amostras contendo 5,0 % de argila e o amido termoplástico, observa-se uma melhora significativa em sua resistência mecânica, atribuído à interação em larga escala dos polímeros do amido e a carboximetilcelulose. Observa-se uma variação de cerca de 22 % entre esses resultados. Em outros estudos reportados na literatura, também se encontram

evidências de melhoras nas propriedades mecânicas de blendas poliméricas à base de amido e CMC^{180,181}.

Figura 53: Elongação máxima do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul).

Da mesma forma que a resistência mecânica, a série de filmes contendo o material lamelar HDL-CMC não apresentou diferenças estatisticamente significativas em comparação com o amido termoplástico nos valores de elongação máxima obtidas. Como a quantidade de material lamelar adicionado nos filmes é relativamente baixa, o efeito de diminuição da elongação máxima, nesse caso estudado, é negligenciado. Outro fator importante que reduz a influência das partículas 2-D na elongação máxima é a baixa quantidade de plastificante empregada na preparação dos filmes¹²⁹. Nesse caso, a baixa concentração causa uma ruptura prematura dos filmes testados, por muitas vezes em valores abaixo de 2,0 % de elongação, o que não permite avaliar a influência de materiais lamelares na distensibilidade dos filmes.

Figura 54: Módulo de elasticidade do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul).

Por outro lado, os valores de módulo de elasticidade se mostram estatisticamente diferentes entre si. A presença do material lamelar revestido com um material polimérico, no caso a CMC, na composição dos filmes e a grande interface de interação que se estabelece entre os polímeros de amido e a CMC são responsáveis por uma maior resistência à deformação na fase elástica dos filmes. No caso dos filmes estudados, observa-se uma variação de 20 % para o filme AmidoHDL-CMC 2,5 % e de 26 % para o filme AmidoHDL-CMC 5,0 % em comparação com o amido termoplástico nos valores encontrados para o módulo de elasticidade.

Figura 55: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio dos filmes contendo o material lamelar HDL-CMC e do amido termoplástico B estão mostrados nas Figuras 55 e 56, respectivamente. Devido à alta dispersidade dos dados coletados, não foram encontradas evidências estatísticas que mostrem diferenças significativas no resultado de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes contendo material lamelar com relação ao filme de amido termoplástico.

Dada a alta hidrofiliabilidade da carboximetilcelulose devido à presença de grupos carboxilato e de uma grande quantidade de grupos hidroxila em sua estrutura polimérica¹⁸², era esperado uma relativa piora nos resultados de barreira ao vapor d'água para os filmes contendo o material híbrido. Entretanto, devido ao aumento do caminho difusional causado pela presença das partículas dispersas na fase polimérica de amido⁷², os efeitos se neutralizam, uma vez que a quantidade de material híbrido empregada nos filmes foi sempre inferior a 5,0 %.

Figura 56: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico B (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % (azul).

Ao analisar o efeito da presença do material lamelar HDL-CMC nos filmes de amido nas propriedades de barreira a gás, empregando uma fase gasosa seca (Figura 56), observa-se uma melhora nos resultados obtidos em comparação com o amido termoplástico. Essa melhora nos resultados está relacionada com o incremento no caminho que moléculas gasosas necessitam percorrer para cruzar toda a seção da membrana polimérica, uma vez que as partículas lamelares se comportam como barreiras rígidas¹⁴⁷. Como valor médio, observa-se uma redução de 7,5 % na permeabilidade ao oxigênio dos filmes contendo a fase lamelar em comparação ao amido termoplástico.

Figura 57: Medida de espalhamento de luz em meio aquoso da amostra HDL-CMC.

No caso das partículas de HDL em específico, não foram observadas diferenças significativas entre os filmes contendo 2,5 ou 5,0 % de carga inorgânica, diferentemente dos filmes anteriormente citados contendo argila Laponita. No caso da Laponita, que apresenta um diâmetro médio (20 - 30 nm)¹⁸³ muito inferior ao dos HDL em geral (faixa submicrométrica-micrométrica)^{184,185}, o caminho difusional se torna muito maior no caso da argila, uma vez que a área superficial gerada pela dispersão desse material na fase polimérica é muito maior do que no caso do HDL.

Para comprovar a formação de um coloide estável baseado na esfoliação parcial do HDL intercalado com CMC, empregaram-se as técnicas de espalhamento de luz e potencial zeta, para determinação do perfil de distribuição de tamanho de partícula e estabilidade coloidal. Como forma de complementar os resultados, a técnica de microscopia de força atômica foi utilizada para determinação do número de lamelas empilhadas em uma única partícula primária.

Figura 58: Imagem por microscopia de força atômica (esquerda) e o perfil de altura traçado na linha azul da imagem da amostra HDL-CMC.

O valor de potencial zeta do material híbrido HDL-CMC (Figura 57) de - 37,9 mV indica que esse HDL em suspensão apresenta uma carga negativa em sua superfície revestida de CMC, proveniente da presença de grupos carboxilato. Em geral, suspensões aquosas são consideradas estáveis quando apresentam valores de potencial zeta acima de $\pm 30,0 \text{ mV}$ ^{186,187}, uma vez que a repulsão eletrostática entre partículas se torna grande o suficiente para evitar a sua coalescência. Esse valor de potencial zeta do HDL-CMC é próximo aos valores encontrados por Xu e colaboradores para HDLs intercalados com íons Cl^- e CO_3^{2-} , de - 41 e -34 mV, respectivamente¹⁸⁸.

A imagem por AFM da amostra HDL-CMC (Figura 58) exhibe a presença de partículas arredondadas, cuja largura média se encontra próxima a 150 nm, abaixo do tamanho médio mostrado na Figura 57. Ao registrar o perfil de altura das partículas de HDL, foram encontrados valores entre 4,5 e 7,0 nm para as entidades que não estavam na forma de aglomerados. Partindo-se dos dados de difração de raios X da amostra HDL-CMC, que

registrou valores de espaçamento basal (valor que compreende a espessura de uma lamela e o domínio interlamelar entre duas lamelas adjacentes) de 2,45 nm, estima-se que haja uma média de duas a três lamelas de HDL por partícula primária. Logo, a CMC parece ser um contra-íon interessante para quebrar a estrutura de empilhamento do HDL em meio aquoso. Vale ressaltar que não existem muitos resultados publicados sobre a esfoliação de HDL em meio aquoso, conforme mencionado anteriormente.

4.2. Materiais Obtidos via Extrusão

4.2.1. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD

No processo de obtenção de materiais híbridos à base de amido de mandioca, procurou-se verificar também a influência do método de produção desses materiais. Em contrapartida à via úmida, obtida pelo método *casting*, empregou-se a metodologia de processamento por extrusão. Embora a mistura inicial contenha glicerol, um reagente líquido à temperatura ambiente, considera-se a produção por esta técnica livre de solvente, uma vez que a fase líquida está em menor quantidade que a fase sólida.

Como o procedimento empregado para a produção dos materiais à base de amido por extrusão não contemplava a adição de água, o processo de esfoliação das partículas inorgânicas, caso aconteça, ocorrerá por consequência de dois fatores. O primeiro fator está relacionado com a força de cisalhamento gerado pelo torque da dupla rosca, que por força puramente mecânica, é capaz de promover o deslizamento de lamelas adjacentes de argila^{189,190}. O segundo fator está relacionado com a maior mobilidade do polímero fundido, que com o aumento de temperatura é capaz de penetrar na estrutura de empilhamento da argila, expandindo as galerias do domínio interlamelar^{191,192}.

Para realizar o processamento dos materiais, foi empregada uma mini-extrusora de dupla-rosca, considerada uma ótima opção para produção de novos materiais na qual um ou mais materiais necessários para a confecção de um produto extrusado pode ser comercialmente caro. Ela também é considerada como uma opção viável no estudo de sistemas em escala laboratorial para o mapeamento das características em estudos preliminares.

Entretanto, a mini-extrusora apresenta algumas limitações em comparação com uma extrusora piloto ou um equipamento comercial. Uma delas está relacionada com o número de zonas de aquecimento, que devido ao tamanho da mini-extrusora, é consideravelmente menor, além de ser comum encontrar problemas ao aplicar grandes gradientes de temperatura entre duas zonas adjacentes. As condições de temperatura, velocidade de rotação da dupla rosca e tempo de residência do material fundido dentro da extrusora foram cuidadosamente estudadas neste trabalho para obtenção de materiais com melhor desempenho mecânico e facilidade de manipulação.

Outro fator limitante está relacionado ao torque máximo que pode ser gerado por um equipamento de bancada. No caso dos materiais híbridos à base de amido termoplástico, verificou-se após vários experimentos ser possível apenas obter materiais extrusáveis quando o conteúdo de glicerol na formulação era de no mínimo 30 % (m/m). Entretanto, formulações contendo quantidade de glicerol acima desse valor se tornavam inviáveis, uma vez que esses materiais eram facilmente deformáveis e consideravelmente pegajosos, dificultando até o seu processo de caracterização.

A Figura 59 apresenta os difratogramas de raios X do amido termoplástico, dos materiais à base de amido contendo 2,5 e 5,0 % de argila prístina e o pó da Laponita RD. Assim como no caso do amido termoplástico obtido via *casting*, a amostra amido

termoplástico obtida por extrusão não apresenta picos de difração na região analisada (entre (2θ) 2 e 70 °), apresentando apenas um halo entre (2θ) 15 e 25 °, característico de materiais amorfos ou que apresentam níveis de organização de curto alcance^{193,194}.

Nos difratogramas dos discos analisados contendo argila em sua composição, observa-se a presença de um único pico largo, centrado em (2θ) 7,6 ° ($d_{001} = 11,6 \text{ \AA}$) em ambos os casos, sendo que a intensidade do pico é aumentada com o aumento do teor de argila no material formado. Devido à baixa intensidade desse sinal, acredita-se que as partículas lamelares se encontram majoritariamente na forma esfoliada, uma vez que não são observados mais picos referentes à fase lamelar nos materiais à base de amido.

Figura 59: Difratogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul) e Laponita prístina (verde).

Entretanto, esse efeito também pode ser decorrente de um fenômeno puramente relacionado com um efeito de concentração, onde a baixa quantidade de partículas gera uma quantidade muito pequena de sinal difratado que chega ao detector^{195,196}. Já o sinal de

difração proveniente da baixa quantidade de partículas lamelares que se encontram na forma empilhada está relacionado somente com a presença de íons sódio majoritariamente na forma anidra, não havendo a presença de material polimérico intercalado. Com a aplicação de temperaturas próximas a 130-140 °C, utilizadas para o processamento do material contendo amido e argila, a fase lamelar sofre uma perda significativa de seu conteúdo inicial de água, fazendo com que o domínio lamelar se contraia.

As curvas TGA da série de materiais AmidoLap, amido termoplástico e dos precursores Laponita prístina e glicerol estão mostrados na Figura 60. O glicerol apresenta uma perda de massa de aproximadamente 4,5 % em temperaturas de até 130 °C, indicando que sua presença nos plásticos extrusados pode estar abaixo do valor nominal devido à sua evaporação parcial.

Figura 60: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul), Laponita prístina (verde) e do glicerol (laranja).

No caso dos materiais analisados à base de amido, observa-se uma perda de massa constante desde a temperatura ambiente até valores próximos a 250 °C, associadas a dois processos que ocorrem concomitantemente. O primeiro está relacionado com a liberação de moléculas de água que foram incorporadas, especialmente na superfície, nos materiais plásticos após sua climatização em um ambiente com umidade relativa controlada. O segundo processo está relacionado com a combustão/volatilização do glicerol¹⁵³, sendo ambos os eventos responsáveis por uma perda média de massa de 15,3 %.

Posteriormente aos dois eventos citados, inicia-se o processo de decomposição não-oxidativa das cadeias poliméricas de amido^{125,126}, que apresentam temperatura *onset* de 287 °C no caso da amostra amido termoplástico T. Já para os filmes contendo argila na forma prístina nas concentrações de 2,5 e 5,0 %, observa-se a antecipação na temperatura desse evento de perda de massa, passando para 255 °C no caso da amostra AmidoLap 2,5 % T e para 245 °C na amostra AmidoLap 5,0 % T. Essa possível desestabilização térmica causada pela presença da argila pode estar relacionada com a ampla inserção de partículas esfoliadas entre cadeias adjacentes de polímero. Essa interação dificulta a dissipação de energia ganha pelo aumento de temperatura, resultando em uma fragmentação prematura do polímero.

Figura 61: Imagem por microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLap 5,0 % T.

A Figura 61 mostra a imagem de microscopia eletrônica de transmissão de uma amostra contendo 5,0 % de material lamelar. Conforme pode ser evidenciado, as partículas inorgânicas se apresentam regularmente bem distribuídas por toda a área visualizada que contém a fase polimérica, não exibindo a presença de agregados de material inorgânico. Também é possível observar que as partículas lamelares se encontram majoritariamente na forma esfoliada e aparentemente aleatoriamente distribuídas, sem exibir a presença de nenhuma orientação espacial preferencial do material lamelar. A imagem de microscopia óptica do material AmidoLap 5,0 % T exibe uma quantidade baixa de material lamelar segregado da fase polimérica, evidenciado pelos pontos mais escurecidos e pequenos na imagem, indicando sua boa dispersão pelo plástico.

Figura 62: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul).

As Figuras 62 e 63 mostram os dados de ensaios mecânicos de máxima resistência à tração e alongação máxima, respectivamente. As medidas revelam a existência de uma diferença estatisticamente significativa entre os materiais contendo argila em sua

composição, em comparação com o amido termoplástico. No caso estudado, foi observado um incremento de 8,0 % no valor de máxima resistência à tração nas amostras AmidoLap 2,5 e 5,0 % em relação ao amido termoplástico T. Essa melhora modesta no resultado pode estar associada ao alto conteúdo de plastificante no sistemas, que proporciona um alto grau de separação entre as cadeias poliméricas do amido, facilitando em grande extensão o deslizamento entre cadeias adjacentes e, por consequência, aumenta seu grau de deformação. Entretanto, os valores de máxima resistência à tração de amido termoplástico e dos materiais híbridos contendo argila se encontram acima da faixa de 15 MPa usualmente encontrados para materiais híbridos contendo silicato lamelar^{142,197}. Essa diferença pode estar relacionada com a diferença na metodologia e equipamentos empregados no preparo desses materiais.

Figura 63: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul).

Diferentemente dos resultados exibidos pelos filmes obtidos via *casting*, os materiais extrusados à base de amido apresentam valores de elongação muito superior, atingindo

valores próximos a 73 % de distensibilidade. Esse aumento na elongação máxima atingida pelos corpos de prova desses materiais é atribuído à maior quantidade de plastificante presente em suas formulações. Para os filmes produzidos pelo método da evaporação do solvente, utilizou-se uma quantidade de glicerol próxima a 19 % (m/m). Em contrapartida, os materiais obtidos por extrusão foram preparados com valores nominais de plastificante de 30 % (m/m) do total de massa sólida. Entretanto, não foram encontradas diferenças significativas entre os resultados obtidos entre os materiais plásticos contendo argila prístina e o amido termoplástico com relação à elongação máxima (Figura 63).

Embora seja conhecido que a presença de materiais lamelares causa uma diminuição na distensibilidade máxima antes da ruptura dos corpos de prova^{198,199}, comparativamente, o efeito plastificante do glicerol se sobrepõe ao efeito constritivo causado pela presença da argila, dado a grande diferença nas quantidades utilizadas de ambos os materiais (argila x glicerol). O módulo de elasticidade dos materiais obtidos por extrusão não foi determinado devido à dificuldade de se encontrar a porção linear em suas curvas de tensão vs. elongação.

Figura 64: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio coletados para os filmes dos materiais amido termoplástico B e AmidoLap 2,5 e 5,0 % T, estão mostrados nas Figuras 64 e 65, respectivamente. Dada a grande dispersão dos resultados de perda d'água com o tempo, ocasionada pela grande mudança da área de teste exposta pela proximidade com um ambiente de alta umidade, não se observam diferenças estatísticas entre os materiais testados. Nesse caso, a mudança de área acarretada pela absorção de moléculas de água ocorre de modo ainda mais acentuado do que nas amostras obtidas via *casting*, uma vez que a quantidade de plastificante empregada nos materiais extrusados é consideravelmente superior.

Figura 65: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLap 2,5 % T (vermelho) e AmidoLap 5,0 % T (azul).

Outro fator que atesta a maior hidrofiliicidade dos filmes extrusados, em comparação com aqueles obtidos pelo método de evaporação do solvente, está nos valores obtidos de permeabilidade ao vapor d'água. No caso da amostra de amido termoplástico B obtida por *casting*, o valor final de permeabilidade é de aproximadamente $5,6 \times 10^{-9} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$,

enquanto para a amostra amido termoplástico T, obtida por extrusão, o valor final de permeabilidade é de aproximadamente $2,6 \times 10^{-8} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$, o que representa uma variação entre os resultados de 464 %.

Da mesma forma que no caso anterior, não foram encontradas diferenças estatísticas com relação à propriedade de barreira ao oxigênio dos filmes contendo argila em comparação ao amido termoplástico. Nesse caso, a diminuição na permeabilidade causada pela presença das partículas lamelares é suprimida pela alteração na mobilidade das cadeias poliméricas causada pela presença em uma larga quantidade de plastificante, que contribui de maneira oposta ao material lamelar²⁰⁰.

4.2.2. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD modificada com Berberine

Os difratogramas de raios X da série de materiais à base de amido contendo argila modificada com íons berberine estão mostrados na Figura 66. Diferentemente dos dados obtidos para a série AmidoLap de materiais produzida por extrusão e dos filmes AmidoLPN-Berb produzidos via *casting*, a série de materiais AmidoLPN-Berb obtida por extrusão não exhibe nenhum pico de difração na região de baixo ângulo em nenhuma das concentrações de argila empregadas.

Pode-se atribuir a ausência de picos de difração na região de 2θ analisada à baixa quantidade de material lamelar na forma empilhada, seja contendo apenas berberine ou também de cadeias de amido, corroborando com a formação de um nanocompósito preferencialmente esfoliado. Além desse fato, a baixa quantidade de material lamelar, em comparação com a matriz polimérica, gera uma menor quantidade de sítios passíveis de sofrer difração, diminuindo a intensidade do sinal^{195,196}.

Figura 66: Difratomogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (azul), LPN-Berb (laranja) e Laponita prístina (verde).

As curvas TGA dos materiais contendo AmidoLPN-Berb nas concentrações de 2,5 e 5,0 % estão mostradas na Figura 67. Da mesma forma que no sistema AmidoLap obtido por extrusão, é observado um grande impacto da presença de uma grande quantidade de glicerol no perfil de decomposição dos materiais plásticos à base de amido. Todos os materiais analisados nessa série apresentam uma perda de massa desde a temperatura ambiente até 270 °C, associado com a liberação de moléculas de água presente nos materiais plásticos e com a volatilização/decomposição do glicerol¹⁵³.

Figura 67: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (azul) e do glicerol (verde).

Em comparação com o amido termoplástico T, as amostras AmidoLPN-Berb 2,5 e 5,0 % exibem uma ligeira antecipação no principal evento de perda de massa, passando de $5,91689 \times 10^{-9}$ a $9,3709 \times 10^{-10}$ °C no material sem argila, para 272 °C. Essa antecipação pode estar relacionada com o baixo efeito de dissipação de calor da argila no evento de decomposição não-oxidativo no amido.

Figura 68: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLPN-Berb 5,0 % T.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia óptica da amostra AmidoLPN-Berb 5,0 % T estão mostradas na Figura 68. Conforme observado pela microscopia de transmissão, existe certa porção de partículas lamelares de LPN-Berb que se encontram na forma esfoliada e aparentemente, não existe uma orientação preferencial dessas partículas no meio polimérico. Apesar de ser observada em certa extensão a esfoliação da argila, é observada, nas regiões mais escurecidas da imagem, a presença de alguns agregados de material lamelar na matriz polimérica. Diferentemente da série AmidoLap obtida por extrusão, a formação de agregados de partículas primárias nos materiais AmidoLPN-Berb também é evidenciada nas imagens obtidas por microscopia óptica através da presença de pontos escuros concentrados na região central da imagem. Nesse caso, acredita-se que a baixa força de cisalhamento da extrusora empregada não foi capaz de auxiliar no processo de esfoliação das partículas lamelares^{201,202}.

Figura 69: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Os resultados de resistência à tração e elongação máxima dos materiais à base de amido contendo híbrido LPN-Berb nas proporções 2,5 e 5,0 % estão mostrados nas Figuras 69 e 70, respectivamente. Os dados de máxima resistência à tração relevam uma piora significativa no desempenho dos materiais da série AmidoLPN-Berb com relação ao amido termoplástico e à série de materiais contendo argila prístina. Esse fenômeno está relacionado com a presença de microagregados do sólido LPN-Berb espalhados pela matriz polimérica que criam zonas de vacâncias, regiões com menor quantidade de polímero que se tornam pontos de início de fratura nos corpos de prova^{173,190}.

Figura 70: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Embora tenha sido observada uma piora significativa na resistência à tração, não foram encontradas diferenças estatísticas com relação à elongação máxima entre os materiais testados. Nesse caso, o efeito na elongação causado pela presença de plastificante na formação dos materiais plásticos é superior à potencial restrição na mobilidade das

cadeias do polímero devido à interação com as partículas lamelares³. Essa superioridade está intimamente relacionada com as quantidades de ambos os materiais empregados para a produção dos plásticos à base de amido, uma vez que a quantidade de plastificante empregada foi superior em pelo menos cinco vezes (m/m) em relação ao material lamelar.

Figura 71: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio dos filmes obtidos por extrusão das amostras contendo a argila modificada LPN-Berb estão mostrados nas Figuras 71 e 72, respectivamente. Novamente, não foram observadas diferenças significativas nos valores de permeabilidade ao vapor d'água dos filmes AmidoLPN-Berb T com relação ao amido termoplástico T e a série AmidoLap T em ambas as concentrações. Entretanto, observam-se valores muito próximos de permeabilidade entre as séries contendo a mesma quantidade de material lamelar. Uma vez que a dispersão das partículas LPN-Berb se mostrou menos homogênea na matriz polimérica de amido com relação à Laponita prístina,

atribui-se à maior hidrofobicidade do berberine como um dos efeitos que aumentam a barreira ao vapor d'água dos filmes da série AmidoLPN-Berb T. Como observado também pela imagem de microscopia de transmissão, os filmes contendo argila modificada também apresentam uma contribuição parcial da formação de nanocompósitos do tipo esfoliado, que contribuem com o efeito “labirinto”, que aumenta o caminho difusional das moléculas gasosas por uma determinada seção do filme^{72,147}.

Figura 72: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Berb 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Berb 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Os resultados de permeabilidade ao oxigênio, assim como no caso anterior, não apresentaram diferenças entre as séries analisadas. Todos os filmes analisados obtiveram valores de permeabilidade próximos a $1,25 \times 10^{-11} \text{ g.m.m}^{-2}.\text{s}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$ e apresentaram baixa dispersidade em torno da média. Assim como na série AmidoLap obtida por extrusão, o efeito causado pelo aumento do caminho difusional criado pelas partículas esfoliadas de LPN-Berb é suprimido pela grande quantidade de plastificante empregada na produção

desses materiais. O plastificante é responsável pelo aumento na mobilidade das cadeias poliméricas por diminuir a interação entre macromoléculas adjacentes e portanto, alteram constantemente o caminho difusional para espécies gasosas, de modo a encurtá-lo²⁰⁰.

4.2.3. Nanocompósitos à Base de Amido e Laponita RD Modificada com Carnosina

Os difratogramas de raios X da série de materiais à base de amido contendo argila modificada com íons carnosina estão mostrados na Figura 73. Para essa série de materiais contendo 2,5 % da argila modificada na composição do material polimérico, é observado um pico largo na região de (2θ) 7,5 ° ($d_{001} = 11,8 \text{ \AA}$). Nesse caso, como o sinal é consideravelmente inferior ao da argila contendo apenas íons Na^+ hidratados, acredita-se que seu surgimento é decorrente da presença de certa quantidade de argila empilhada na forma sódica quase anidra espalhada na matriz polimérica.

Figura 73: Difratogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (azul), LPN-Carn (verde) e Laponita prístina (laranja).

Contudo, esse pico de difração observado é relativamente pouco intenso e largo, indicando que os tactóides possuem baixo grau de empilhamento e que em algumas partículas ainda possuem moléculas de água em seu domínio interlamelar. A baixa intensidade pode estar tanto relacionada com um efeito puramente de concentração das partículas inorgânicas em comparação com a matriz polimérica, assim como o material lamelar realmente se apresenta em maior extensão na forma esfoliada.

Figura 74: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % (vermelho), AmidoLPN-Carn 5 % (azul), LPN-Carn (verde) e do glicerol (laranja).

As curvas TGA da série AmidoLPN-Carn obtida por extrusão e do sólido LPN-Carn estão mostradas na Figura 74, bem como as curvas do amido termoplástico T para efeito de comparação. Assim como nos outros materiais obtidos por extrusão anteriormente analisados, ambas as amostras AmidoLPN-Carn contendo diferentes concentrações de material lamelar modificado exibem uma perda de massa desde a temperatura ambiente até valores de temperatura próximos a 270 °C. Dois eventos são responsáveis pela perda de

massa nessa região: a evaporação de moléculas de água contidas na estrutura polimérica e a evaporação/decomposição do glicerol¹⁵³, sendo ambos os eventos responsáveis por uma perda de massa próxima a 20 % da massa inicial de análise.

No principal evento de perda de massa, associado a eventos não-oxidativos de decomposição da cadeia polimérica do amido, observa-se uma relativa sobreposição das curvas no intervalo de temperatura entre 270 e 350 °C das amostras AmidoLPN-Carn com relação ao amido termoplástico T. Esse resultado indica que o material lamelar modificado não influencia de maneira efetiva no processo de fragmentação da cadeia carbônica causado pelo aumento de temperatura.

Figura 75: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 % T.

As imagens por microscopia eletrônica de transmissão e microscopia óptica da amostra AmidoLPN-Carn 5,0 % T estão mostradas na Figura 75. A imagem obtida por microscopia eletrônica de transmissão revela a presença em uma grande extensão de partículas lamelares esfoliadas bem distribuídas pela matriz polimérica de amido.

Figura 76: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Atribuem-se a melhor dispersão e formação de um nanocompósito esfoliado em maior extensão do sólido LPN-Carn com relação ao sólido LPN-Berb na matriz polimérica pela maior similaridade de hidrofiliabilidade da carnosina com o amido comparado ao berberine. Contudo, ainda são observados nas imagens de microscopia óptica do material AmidoLPN-Carn 5,0 % T a presença de pontos escuros relacionados com a presença de microagregados de argila modificada pela estrutura polimérica, ainda que em menor quantidade do que no material AmidoLPN-Berb 5,0 % T. A presença de uma fase lamelar segregada pode ser resultado da baixa força de cisalhamento gerada pela mini-extrusora em comparação à extrusoras dupla-rosca de maior porte.

Figura 77: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Os resultados de resistência à tração e elongação máxima dos materiais à base de amido contendo híbrido LPN-Carn nas proporções 2,5 e 5,0 % estão mostrados nas Figuras 76 e 77, respectivamente. Conforme observado no histograma de tração, os valores obtidos para as diferentes séries analisadas podem ser agrupados em dois grupos distintos. Verifica-se que os valores de resistência da série AmidoLPN-Carn T em ambas as concentrações empregadas são comparativamente iguais à série amido termoplástico. Entretanto, ao comparar os resultados da série AmidoLPN-Carn T com a série AmidoLap T, observa-se que os materiais contendo argila prístina possuem melhor desempenho nesse quesito com relação aos materiais contendo argila modificada com carnosina, indicando a existência de um nível de interação mais forte entre os polímeros de amido e a argila quando a última não é modificada.

Com relação à elongação máxima obtida para a série de materiais estudados contendo LPN-Carn em sua composição, não foram encontradas diferenças significativas entre essa série e os materiais amido termoplástico T e AmidoLap T em ambas as concentrações de argila prístina. Da mesma forma que encontrada para a série AmidoLPN-Berb obtida por extrusão, o efeito restritivo na distensão das cadeias poliméricas causadas pela presença da fase lamelar é consideravelmente inferior ao aumento da mobilidade das cadeias dos polímeros do amido causadas pela presença em maior quantidade do plastificante³.

Figura 78: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e ao oxigênio dos materiais à base de amido contendo o material híbrido LPN-Carn e transformados em filme estão mostrados nas Figuras 78 e 79, respectivamente. Em ambas as análises realizadas com diferentes gases, não foram encontradas diferenças significativas entre o conjunto de dados analisados.

Figura 79: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoLPN-Carn 2,5 % T (vermelho), AmidoLap 2,5 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (ciano) e AmidoLap 5,0 % T (magenta).

Entretanto, diferentemente da amostra AmidoLap 5,0 % T e do amido termoplástico T, o filme AmidoLPN-Carn 5,0 % T exibe uma diferença significativa de valor para a permeabilidade ao vapor d'água. Em contrapartida, o resultado de permeabilidade ao oxigênio das duas amostras não é significativamente diferente, indicando que o efeito do aumento do caminho difusional não pode ser utilizado para explicar os resultados observados.

4.2.4. Nanocompósitos à Base de Amido e Hidróxido Duplo Lamelar intercalado com Carboximetilcelulose

Os difratogramas dos materiais à base de amido contendo HDL-CMC em sua composição estão mostrados na Figura 80. Os resultados mostram a ausência de picos na região de baixo ângulo (entre (2θ) 2,0 e 10 °) que estão relacionados com a presença de

material lamelar na forma empilhada em ambas as concentrações do material lamelar híbrido empregadas.

Figura 80: Difratogramas de raios X do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul) e HDL-CMC (verde).

Esses dados sugerem que o processo de extrusão empregado para a produção dos materiais híbridos à base de amido e contendo o material lamelar resultou em uma boa dispersão das partículas de HDL pela fase polimérica. Devido à ausência de sinal relacionado à presença de estruturas empilhadas, atribui-se a esfoliação em grande escala da fase lamelar, formando nanocompósitos preferencialmente esfoliados juntamente com a fase polimérica.

Nesse caso em particular, no qual a espécie intercalada é um polímero, o uso de temperatura aumenta consideravelmente a mobilidade das cadeias de CMC que estão intercaladas no HDL, de forma que a força de cisalhamento é capaz de promover a separação das lamelas adjacentes de HDL, auxiliadas também pela presença dos polímeros

de amido que estão na fase fundida^{191,192}. Entretanto, a não observação de sinal de intercalação pode também estar associado com o efeito de concentração, uma vez que a quantidade de HDL empregada é substancialmente inferior à quantidade de amido^{195,196}.

Figura 81: Curvas TGA do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho), AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul) e do glicerol (verde).

As curvas TGA dos materiais híbridos da série AmidoHDL-CMC T e do amido termoplástico T, bem como o glicerol, estão mostradas na Figura 81. Assim como nos casos mostrados anteriormente de materiais extrusados, a presença de material lamelar à base de HDL não acarreta em um retardamento do principal evento de perda de massa não-oxidativo das cadeias poliméricas de amido^{125,126}. Inicialmente, desde a temperatura ambiente até 250 °C, ocorrem simultaneamente dois eventos de perda de massa, associados à liberação de moléculas de água presentes na estrutura polimérica, além da evaporação/decomposição do plastificante¹⁵³.

Posteriormente, inicia-se o processo de decomposição das cadeias poliméricas do amido. O amido termoplástico T apresenta temperatura *onset* de decomposição para o evento não-oxidativo de 280 °C, enquanto os materiais AmidoHDL-CMC 2,5 % T e AmidoHDL-CMC 5,0 % T apresentam valores *onset* de 265 e 250 °C, respectivamente.

Figura 82: Imagens de microscopia eletrônica de transmissão (esquerda) e de microscopia óptica (direita) da amostra AmidoHDL-CMC 5,0 % T.

As imagens de microscopia eletrônica de transmissão e de microscopia óptica do material híbrido AmidoHDL-CMC 5,0 % T estão mostradas na Figura 82. Na imagem obtida pela microscopia eletrônica de transmissão é possível visualizar a presença de algumas partículas esfoliadas de HDL-CMC pela matriz polimérica. Entretanto, observam-se pontos onde há um grande acúmulo da fase lamelar possivelmente na forma empilhada, indicando também que há a contribuição parcial da formação de nanocompósito do tipo empilhado no material híbrido. Portanto, a ausência de sinal da região de baixo ângulo dos difratogramas dos materiais AmidoHDL-CMC T está efetivamente relacionado com um efeito de concentração^{195,196}.

Embora tenha sido observada a presença de regiões com maior densidade de material lamelar na amostra AmidoHDL-CMC 5,0 % T, não foram encontradas indícios da presença de material lamelar segregado da fase polimérica, indicando que para essa série, houve uma boa dispersão do HDL na matriz polimérica de amido.

Os resultados de resistência máxima à tração e de alongação máxima da série de materiais híbridos AmidoHDL-CMC T e do amido termoplástico T estão mostrados nas Figuras 83 e 84, respectivamente. Estatisticamente, não foram encontradas diferenças significativas entre os materiais testados contendo HDL-CMC em sua composição em comparação com o amido termoplástico com relação a ambos os parâmetros extraídos das curvas de tração por alongação.

Figura 83: Máxima resistência à tração do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul).

Com relação à resistência máxima à tração, conclui-se que a fase lamelar dos materiais da série AmidoHDL-CMC se apresentam parcialmente formando nanocompósitos do tipo

intercalado e esfoliado, que auxiliariam como agentes de reforço^{16,70}. Entretanto, outra parte do sólido lamelar pode se encontrar segregada da fase polimérica, ocasionando a formação de regiões mais frágeis nos corpos de prova que apresentam com menor quantidade de material polimérico^{173,190}. Com isso, os dois efeitos antagônicos se suprimem, fazendo com que o valor de resistência máxima à tração dos materiais híbridos contendo HDL-CMC sejam próximos ao do amido termoplástico.

Figura 84: Elongação máxima do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul).

Já com relação à elongação máxima, a proximidade entre os valores obtidos na comparação da série AmidoHDL-CMC T com o amido termoplástico T também é resultado de dois fenômenos independentes, porém, que ocorrem em extensões diferentes. Embora seja conhecido que a presença de materiais lamelares cause uma diminuição na distensibilidade máxima antes da ruptura dos corpos de prova^{198,199}, comparativamente, o efeito

plastificante do glicerol se sobrepõe ao efeito constritivo causado pela presença do material lamelar de, dado a grande diferença nas quantidades utilizadas de ambos os materiais.

Figura 85: Valores de permeabilidade ao vapor d'água do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul).

Os valores de permeabilidade ao vapor d'água e oxigênio dos filmes obtidos por extrusão das amostras contendo o material lamelar HDL-CMC estão mostrados nas Figuras 85 e 86, respectivamente. A série de todos os filmes analisados com relação à permeabilidade ao vapor d'água não apresenta diferenças significativas entre as amostras contendo a fase lamelar intercalado com CMC ou não devido à grande dispersidade dos dados obtidos. Entretanto, ao se comparar somente os resultados das séries amido termoplástico T e AmidoHDL-CMC 5,0 % T, existe uma redução significativa entre os materiais de 30 % no valor final de permeabilidade. Essa redução está associada ao aumento do caminho difusional criado pela presença de partículas esfoliadas de HDL-CMC pela matriz de amido, aumentando o seu tempo de permanência para atravessar uma dada seção do filme^{72,147}.

Figura 86: Valores de permeabilidade ao oxigênio do amido termoplástico T (preto), AmidoHDL-CMC 2,5 % T (vermelho) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (azul).

Já os dados de permeabilidade ao oxigênio dos filmes da série AmidoHDL-CMC T não se mostraram significativamente diferentes do resultado obtido para o amido termoplástico T. Atribui-se à grande quantidade de plastificante nos filmes produzidos a ausência na redução da permeabilidade causada pelo aumento do caminho difusional causado pela presença de partículas esfoliadas da fase lamelar. Esse efeito também observado por Zeppa e colaboradores em uma matriz de amido termoplástico contendo diferentes concentrações de argila e utilizando glicerol como plastificante²⁰⁰.

4.2.5. Ensaios de Biodegradabilidade

Com o intuito de verificar o impacto das partículas inorgânicas nos materiais à base de amido termoplástico no processo de biodegradabilidade, foram registradas as curvas de emissão de CO₂ com o tempo. Posteriormente, os dados foram convertidos na forma de % de mineralização, que corresponde ao percentual de carbono existente inicialmente na

amostra que foi convertido à CO_2 por um dado processo biológico, conforme mostrado na Figura 87.

Os resultados mostram quem o grânulo de amido de mandioca se degrada completamente em um meio que mimetiza um solo de aterro sanitário em 60 dias após sua incubação. Nesse mesmo tempo, o amido termoplástico T exibe apenas uma redução em sua massa inicial de carbono de aproximadamente 40 %.

Figura 87: Curvas de mineralização por tempo do pó de amido de mandioca (preto), amido termoplástico T (vermelho), AmidoLap 5,0 % T (azul), AmidoLPN-Carn 5,0 % T (verde) e AmidoHDL-CMC 5,0 % T (laranja).

Embora haja sentido em pensar que a amostra de amido termoplástico deveria se biodegradar mais rapidamente do que os grânulos de amido de mandioca, uma vez que no amido processado, o polímero não se encontra mais na forma mais densamente empacotada. Portanto, após a gelatinização, as cadeias poliméricas estariam mais acessíveis para serem metabolizadas²⁰³. Entretanto, existe outro fator que determina a velocidade de

biodegradação. Esse fator é a área superficial da amostra analisada²⁰⁴. Uma vez que a área superficial do grânulo é muito superior à dos pellets empregados no estudo, a superfície exposta para biodegradação no grânulo é comparativamente maior do que a dos materiais à base de amido termoplástico, resultando em uma maior taxa de biodegradação no primeiro caso.

As amostras AmidoLap 5,0 % T e AmidoHDL-CMC 5,0 % T, do ponto de vista estatístico, não apresentam diferenças significativas na mineralização com relação ao amido termoplástico T. Existe uma dualidade de fatores em ambas as amostras contendo material lamelar, de modo que o valor final de mineralização ao longo do tempo estudado não é alterado significativamente. No caso da argila, o efeito benéfico para a proliferação da cultura de bactérias está na sua capacidade de manter o pH do meio em valores próximos a neutralidade²⁰⁵. Entretanto, é conhecido que silicatos lamelares podem interagir com a membrana celular dos micro-organismos e capturar nutrientes essenciais, de forma a inviabilizar o seu crescimento²⁰⁶.

Já o HDL empregado nos estudos é constituído por íons essenciais para o crescimento de micro-organismos (Zn^{2+}), o que pode contribuir para a proliferação das culturas de micro-organismos no solo²⁰⁷. Contudo, a presença de íons Al^{3+} livre da estrutura lamelar pode levar a formação de espécies tóxicas como $Al(OH)^{2+}$ e $Al(OH)_2^+$, além de reduzir consideravelmente o pH do meio, prejudicando a expansão das colônias de bactérias²⁰⁸.

A amostra da AmidoLPN-Carn 5,0 % T foi a única da série estudada que mostrou uma redução efetiva no processo de biodegradabilidade do amido. O resultado obtido foi inesperado, uma vez que não existe na literatura trabalhos que indiquem o potencial efeito inibidor de culturas de bactérias pela carnosina, uma vez que ela é encontrada em grande quantidade em diversos seres vivos²⁰⁹. Atribui-se a um possível efeito sinérgico causado

pela espécie LPN-Carn na estrutura celular dos micro-organismos, de forma a inviabilizar o crescimento das colônias. Adicionalmente, deverão ser conduzidos mais ensaios biológicos para que se possa ter mais clareza sobre os resultados e entender com maior profundidade o fenômeno observado.

O conhecimento do tempo de biodegradação em solo de bioplásticos é de extrema importância principalmente em potenciais aplicações agrícolas desses polímeros. Por exemplo, esses materiais podem ser empregados no envase provisório de mudas de plantas até sua alocação definitiva. Isso permitiria uma menor constrição inicial das raízes conforme o seu crescimento depois de transplantada, uma vez que o revestimento de amido termoplástico seria biodegradado em um tempo muito menor do que plásticos oriundos de fontes não-renováveis.

5. CONCLUSÕES

Os estudos realizados nessa tese de Doutorado tinham por finalidade traçar um comparativo entre as propriedades físico-químicas de materiais à base de amido termoplástico, contendo ou não materiais lamelares prístinos ou modificados. Além do comparativo entre os materiais obtidos por uma mesma técnica, buscou-se entender os efeitos nas propriedades dos materiais causados pela mudança de metodologia empregada para a produção desses materiais.

Conforme observado pelos difratogramas de raios X dos filmes obtidos via *casting*, os materiais que continham material lamelar em sua composição apresentaram uma expansão no domínio lamelar causado pela formação parcial de nanocompósito do tipo intercalado. Entretanto, os sinais referentes à intercalação, na maioria dos casos, eram consideravelmente baixos, indicando que a formação de nanocompósitos do tipo esfoliado foi obtida em maior extensão. Um efeito similar foi observado para os materiais produzidos por extrusão. Porém, muitos dos materiais produzidos não apresentaram sequer a presença de sinal na região de (2θ) baixo ângulo, que poderiam ser resultantes tanto de um predomínio em grande extensão de um nanocompósito do tipo esfoliado ou causado por um efeito de concentração da fase lamelar com relação à fase orgânica.

Ao estudar as propriedades térmicas dos materiais preparados contendo diferentes tipos de materiais lamelares e empregando diferentes rotas sintéticas, foi observado que nenhum dos materiais produzidos aumentou a estabilidade térmica da matriz de amido. Uma possível resposta para esse efeito reside no fato de que o amido sofre um processo não-oxidativo de perda de massa como principal evento de decomposição. Um dos mecanismos propostos para a melhora da estabilidade térmica do polímero causada pela presença de material lamelar relaciona apenas melhorias em polímeros que apresentam

como principal evento de perda de massa um processo oxidativo devido à menor difusão do oxigênio causado pelo aumento difusional criado pelas partículas lamelares.

As imagens obtidas pelas diferentes técnicas de microscopia mostraram diferenças significativas na dispersão dos materiais lamelares pela matriz polimérica, dependendo do tipo de material lamelar (argila ou HDL), da natureza do cátion intercalado ou do método empregado para a produção dos compósitos. Materiais lamelares prístinos ou modificados que apresentam características similares de hidrofiliicidade com o amido se mostram mais bem dispersos do que aqueles contendo materiais mais hidrofóbicos, como no caso da série de materiais contendo LPN-Berb em sua composição. De modo geral, dada a grande hidrofiliicidade da maioria dos materiais lamelares prístinos ou modificados usados, foi observado que os filmes obtidos por *casting* apresentaram uma melhor dispersão e menor quantidade de segregação da fase lamelar da fase polimérica com relação aos materiais obtidos via extrusão.

No geral, as propriedades mecânicas e de barreira à gases dos materiais à base de amido termoplástico contendo material lamelar apresentam padrões pouco conclusivos, causando mudanças modestas tanto de melhoria quanto de piora de desempenho com relação ao amido termoplástico. Entretanto, foi possível concluir que a presença de material lamelar por si só na composição dos filmes poliméricos não é suficiente para melhorar drasticamente o desempenho dos filmes à base de amido de mandioca frente aos polímeros hidrofóbicos oriundos de fontes fósseis. Conforme indica a literatura, produtos à base de amido apresentam grandes desafios tecnológicos que limitam o seu uso para algumas finalidades, como sua alta sensibilidade à umidade. Assim sugere-se como uma possibilidade para a melhoria das propriedades mecânicas a formação de blends

poliméricas contendo outro polímero, além da presença de material lamelar em baixa quantidade em sua composição.

Adicionalmente às propriedades anteriormente investigadas, o projeto de Doutorado contou com a possibilidade de investigação da atividade biológica indireta dos materiais produzidos por extrusão à base de amido de mandioca, contendo alguns materiais lamelares prístinos e modificados. Pôde-se verificar que a argila prístina Laponita RD apresenta efeitos antagônicos sobre as bactérias e de modo geral, não causam mudanças significativas com relação ao material polimérico que não contém fase lamelar. O mesmo pode ser descrito do material lamelar HDL-CMC, que apresenta íons Zn^{2+} em sua constituição, íon essencial para o crescimento de culturas de bactérias. Porém, a alta basicidade e a presença de Al^{3+} na estrutura também impedem em certa extensão a proliferação dos micro-organismos. O resultado mais surpreendente foi registrado para a série AmidoLPN-Carn 5,0 % T, uma vez que até o presente momento, não foi encontrado na literatura estudos que descrevem a atividade biológica da carnosina, com relação à inibição na proliferação de culturas de micro-organismos.

Vale-se ressaltar que o trabalho de Doutorado ainda explorou a formação de outros diversos sistemas à base de amido contendo não somente os materiais inorgânicos mostrados nesta Tese, mas também com partículas de maior razão de aspecto, como a Veegum HS. Adicionalmente, foram produzidos materiais híbridos contendo Sepiolita, um silicato que possui hábito acicular, bem como a modificação com outras espécies catiônicas, como a quitosana.

6. PERSPECTIVAS FUTURAS

O projeto de Doutorado, fruto de experimentos iniciados pelo Prof. Dr. Jairo Tronto durante seu estágio de Pós-Doutoramento no grupo de pesquisa liderado pela Profa. Dra. Vera R. L. Constantino, foi o resultado de uma ampla rede de colaborações envolvendo diversos grupos de pesquisa. Os estudos contaram inclusive com a participação extensiva do Prof. Dr. Rafael Auras durante o estágio sanduíche do Doutorando na School of Packaging, no qual foi possível ter acesso a equipamentos essenciais para a produção e caracterização dos materiais obtidos, bem como receber treinamento na aquisição e tratamento dos dados. Além disso, foi possível também a utilização de técnicas ainda pouco difundidas para determinação de níveis de biodegradabilidade dos biomateriais produzidos, bem como a precisa determinação bacteriológica das culturas presentes nos solos onde os materiais foram estudados após os ensaios.

Para um melhor esclarecimento dos resultados obtidos, seria adequada a produção de novos materiais híbridos à base de amido contendo apenas o íon que foi utilizado para a modificação das partículas inorgânicas (por exemplo, berberine e carnosina). Desse modo, poder-se-ia averiguar com maior clareza o impacto da interação do íon-amido, principalmente nas propriedades térmicas e mecânicas desses materiais em comparação com aqueles contendo o íon imobilizado no material lamelar.

Conforme visualizado nos ensaios de biodegradabilidade, foram observadas mudanças nas curvas de mineralização por tempo de algumas amostras contendo argila Laponita modificada com espécies orgânicas. Posteriormente a esse trabalho, serão realizadas medidas de viabilidade celular e atividade biológica nos materiais lamelares híbridos e nas espécies orgânicas isoladas, com o intuito de verificar a influência do confinamento das espécies bioativas em sua atividade.

7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. F. L. Bates, D. French, R. E. Rundle, *Journal of the American Society*, 65: 142 (1943).
2. M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, *Advanced Materials*, 19: 1309 (2007).
3. S. S. Ray, M. Okamoto, *Progress in Polymer Science*, 28: 1539 (2003).
4. M. El-Sharkawy, *Plant Molecular Biology*, 56: 481 (2004).
5. V. Lebot, *Tropical Roots and Tuber Crops: Cassava, Sweet Potato, Yams and Aroids*. (1^a ed.) Reading, Reino Unido: CABI. Capítulo 1 (2009).
6. FAOSTAT: "Production, Crops, Cassava, 2010 data". Food and Agriculture Organization. Acessado de <http://faostat.fao.org> em janeiro/2013.
7. F. I. Nweke, D. S. C. Spencer, J. K. Lynam, *The Cassava Transformation: Africa's best-kept secret*. (1^a ed.) East Lansing (MI), EUA: Michigan State University Press. Capítulo 1 (2002).
8. C. Fauquet, D. Fargette, *Plant Disease*, 74: 404 (1990).
9. F. I. Nweke, D. S. C. Spencer, J. K. Lynam, *The Cassava Transformation: Africa's best-kept secret*. (1^a ed.) East Lansing (MI), EUA: Michigan State University Press. Capítulo 2 (2002).
10. FAO Corporate Document Repository: Status of Cassava in Thailand, Implications for Future Research and Development. Acessado de <http://www.fao.org/docrep/009/y1177e/Y1177E04.htm> em janeiro/2013.
11. Embrapa Mandioca e Fruticultura - Produção brasileira de mandioca em 2009. Acessado de http://www.cnpmf.embrapa.br/planilhas/Mandioca_Brasil_2009.pdf em janeiro/2013.
12. A. L. Charles, Y. H. Chang, W. C. Ko, K. Sriroth, , T. C. Huang, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 53: 2717 (2005).
13. A. Buléon, G. Véronèse, J. L. Putaux, *Australian Journal of Chemistry*, 60: 706 (2007).

14. R. Parker, S. G. Ring, The Physical Chemistry of Starch, em *Polysaccharides: Structural Diversity and Functional Versatility*, editado por S. Dumitriu. (2a ed.) Nova Iorque, EUA: Marcel Dekker Inc. Capítulo 24. (2005).
15. R. Hoover, *Carbohydrate Polymers*, 45: 253 (**2001**).
16. S. S. Ray, M. Bousmina, *Progress in Materials Science*, 50: 962 (**2005**).
17. D. J. Gallant, B. Bouchet, P. M. Baldwin, *Carbohydrate Polymers*, 32: 177 (**1997**).
18. P. Jiping, W. Shujun, Y. Jinglin, L. Hongyan, Y. Jiugao, G. Wenyuan, *Food Chemistry*, 105: 989 (**2007**).
19. A. Buléon, P. Colonna, V. Planchot, S. Ball, *International Journal of Biological Macromolecules*, 23: 85 (**1998**).
20. S. B. Moorthy, *Starch*, 54: 559 (**2002**).
21. H. Kaczmarek, D. Ołdak, P. Malanowski, H. Chaberska, *Polymer Degradation and Stability*, 88: 189 (**2005**).
22. E. Rudnik, *Compostable Polymer Materials*. (1^a ed.) Oxford, Reino Unido: Elsevier. Capítulo 2 (2008).
23. A. H. Willbourn, *Transactions of the Faraday Society*, 54: 717 (**1958**).
24. R. F. Tester, S. J. J. Debon, *International Journal of Biological Macromolecules*, 27: 1 (**2000**).
25. E. P. Sakonidou, T. D. Karapantsios, S. N. Raphaelides, *Carbohydrate Polymers*, 53: 53 (**2003**).
26. M. Li, P. Liu, W. Zou, L. Yu, F. Xie, H. Pu, H. Liu, L. Chen, *Journal of Food Engineering*, 106: 95 (**2011**).

27. T. A. Waigh, M. J. Gidley, B. U. Komanshek, A. M. Donald, *Carbohydrate Research*, 328: 165 (2000).
28. T. Palav, K. Seetharaman, *Carbohydrate Polymers*, 65: 364 (2006).
29. W. C. Liu, P. J. Halley, R. G. Gilbert, *Macromolecules*, 43: 2855 (2010).
30. P. Chatakanonda, R. Wansuksri, K. Sriroth, *Kasetsart Journal: Natural Science*, 45: 284 (2011).
31. J. W. Lawton, *Cereal Chemistry*, 81: 1 (2004).
32. N. Gontard, S. Guilbert, J. L. Cuq, *Journal of Food Science*, 58: 206 (1993).
33. P. Forssell, R. Lahtinen, M. Lahelin, P. Myllärinen, *Carbohydrate Polymers*, 47: 125 (2002).
34. N. Gontard, S. Guilbert, Bio-packaging: technology and properties of edible and/or biodegradable material of agricultural origin, em *Food packaging and preservation: theory and practice*, editado por M. Mathlouthi. (1^a ed.) Nova Iorque, EUA: Elsevier. Capítulo 9 (1987).
35. A. L. Da Róz, A. J. F. Carvalho, A. Gandini, A. A. S. Curvelo, *Carbohydrate Polymers*, 63: 417 (2006).
36. A. Jangchud, M. S. Chinnan, *Lebensmittel-Wissenschaft und-Technologie*, 32: 89 (1999).
37. M. A. Huneault, H. Li, *Polymer*, 48: 270 (2007).
38. L. Yu, K. Dean, L. Li, *Progress in Polymer Science* 31: 576 (2006).
39. C. Vasile, A. K. Kulshreshtha, G. G. Bumbu, Miscibility and Compatibility, em *Handbook of Polymer Blends and Composites Volume 3*, editado por C. Vasile, A. K. Kulshreshtha. (1^a ed.) Shawbury, Reino Unido: Rapra Technology. Capítulo 1.1 (2003).
40. X. L. Wang, K. K. Yang, Y. Z. Wang, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 43: 385 (2003).

41. L. Avérous, *Journal of Macromolecular Science, Part C: Polymer Reviews*, 44: 231 (2004).
42. N. Wang, J. Yu, P. R. Chang, X. Ma, *Carbohydrate Polymers*, 71: 109 (2008).
43. M. Mitrus , A. Wojtowicz , L. Moscicki, Biodegradable Polymers and Their Practical Utility, em *Thermoplastic Starch, a Green Material for Various Industries*, editado por L. P. B. M. Janssen, L. Moscicki. (1^a ed.) Weinheim, Alemanha: Wiley VCH-Verlag. Capítulo 1.4.3 (2009).
44. E. Rudnik, Biodegradability Testing of Compostable Polymer Materials, em *Handbook of Biopolymers and Biodegradable Plastics: Properties, Processing and Applications*, editado por S. Ebnesajjad. (1^a ed.) Oxford, Reino Unido: Elsevier. Capítulo 11.8.7 (2013).
45. J. Jordan, K. I. Jacob, R. Tannembaum, M. A. Sharaf, I. Jasiuk, *Materials Science and Engineering: A*, 393: 1 (2005).
46. J. L. Suter, P. V. Coveney, *Soft Matter*, 5: 2239 (2009).
47. K. Dan, L. Yu, D. Y. Wu, *Composites Science and Technology*, 67: 413 (2007).
48. Y. Chen, C. Liu, P. R. Chang, X. Cao, D. P. Anderson, *Carbohydrate Polymers*, 76: 607 (2009).
49. R. Li, C. Liu, J. Ma, *Carbohydrate Polymers*, 84: 631 (2011).
50. M. D. Sanchez-Garcia, J. M. Lagaron, S. V. Hoa, *Composites Science and Technology*, 70: 1095 (2010).
- 51 Y. L. Chung, H. M. Lai, *Carbohydrate Polymers*, 80: 525 (2010).
52. M. Vert, Y. Doi, K. H. Hellwich, M. Hess, P. Hodge, P. Kubisa, M. Rinaudo, F. Schué, *Pure and Applied Chemistry*, 84: 377 (2012).
53. M. Aliofkhazraei, A. S. Rouhaghdam, *Fabrication of Nanostructures by Plasma Electrolysis*. (1^a ed.) Weinhein, Alemanha: Wiley-VCH Verlag & Co. Capítulo 1 (2010).

54. R. A. Schoonheydt, T. J. Pinnavaia, G. Lagaly, N. Gangas, *Pure Applied Chemistry*, 71: 2367, (1999).
55. G.W. Brindley, Order-Disorder in 2:1 Type Layer Silicates, em *Crystal Structures of Clay Minerals and Their X-Ray Identification*, editado por G. W. Brindley, G. Brown. (5^a ed.) Londres, Reino Unido: Mineralogical Society. Capítulo 2.8 (1980).
56. V. R. L. Constantino, *Compostos de Intercalação: Síntese, Caracterização e Reatividade*, texto de Livre-Docência. Instituto de Química - Universidade de São Paulo, 2004.
57. M. Hersam, P. S. Weiss, *Nanotechnology Research Directions for Societal Needs in 2020: Science Policy Reports*, 1: 467 (2011).
58. A. Okada, A. Usuki, *Macromolecular Materials and Engineering*, 291: 1449 (2006).
59. Y. Kojima, K. Fukumori, A. Usuki, A. Okada, T. Kurauchi, *Journal of Materials Science Letters*, 12: 889 (1993).
60. D. Sikdar, D. R. Katti, K. S. Katti, R. Bhowmik, *Polymer*, 47: 5196 (2006).
61. B. K. G. Theng, *Clays and Clay Minerals*, 30: 1 (1982).
62. T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Polymer*, 43: 5483 (2002).
63. K. H. Wang, M. H. Choi, C. M. Koo, Y. S. Choi, I. J. Chung, *Polymer*, 42: 9819 (2001).
64. M. Alexandre, P. Dubois, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28: 1 (2000).
65. L. Avérous, E. Pollet, *MRS Bulletin*, 36: 703 (2011).
66. W. J. Work, K. Horie, M. Hess, R. F. T. Stepto, *Pure and Applied Chemistry*, 76: 1985 (2004).
67. M. Dogan, A. U. Dogan, F. Irem, Yesilyurt, D. Alaygut, I. Buckner, D. E. Wurster, *Clays and Clay Minerals*, 55: 534 (2007).

68. A. H. Tehrani, R. K. A. Al-Rub, *Journal of Engineering Materials and Technology*, 133: 041011 (2011).
69. E. J. M. Hensen, B. Smit, *Journal of Physical Chemistry B*, 106: 12664 (2002).
70. D. Burgentzlé, J. Duchet, J.F. Gérard, A. Jupin, B. Fillon, *Journal of Colloid and Interface Science*, 278: 26 (2004).
71. J. K. Pandey, A. P. Kumar, M. Misra, A. K. Mohanty, L. T. Drzal, R. P. Singh, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 5: 497 (2005).
72. P. C. LeBaron, Z. Wang, T. J. Pinnavaia, *Applied Clay Science*, 15: 11 (1999).
73. E. P. Giannelis, *Advanced Materials*, 8: 29 (1996).
74. S. H. Pezzin, S. C. Amico, L. A. F. Coelho, M. J. Andrade, Nanoreinforcements for Polymer Composites, em *Nanostructured Materials for Engineering Applications*, editado por C. P. Bergmann, M. J. Andrade. (1ª ed.) Berlim, Alemanha: Springer-Verlag. Capítulo 8.2 (2011).
75. J. T. Klopogge, *Journal of Porous Materials*, 5: 5 (1998).
76. A. C. V. Coelho, P. S. Santos, H. S. Santos, *Química Nova*, 30: 146 (2007).
77. Laponite – *Structure, Chemistry and Relationship to Natural Clays*, Boletim Técnico Laponita L104 / 90 / A, Laporte Absorbents, Cherise, Reino Unido.
78. G. F. Perotti, H. S. Barud, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino, *Polymer*, 52: 157 (2011).
79. Y. Aray, M. Marquez, J. Rodriguez, S. Coll, Y. Simón-Manso, C. Gonzalez, D. A. Weitz, *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 8946 (2003).
80. B. S. Shemper, J. F. Morizur, M. Alirol, A. Domenech, V. Hulin, L. J. Mathias, *Journal of Applied Polymer Science*, 93: 1252 (2004).

81. S. Poyard, N. Jaffrezic-Renault, C. Martelet, S. Cosnier, P. Labbe, J. L. Besombes, *Sensors and Actuators B: Chemical*, 33: 44 (1996).
82. W. Loyens, P. Jannasch, F. H.J. Maurer, *Polymer*, 46: 915 (2005).
83. H. Z. Cummins, *Journal of Non-Cristalline Solids*, 353: 3891 (2007).
84. M. L. Nobel, S. J. Picken, E. Mendes, *Progress in Organic Coatings*, 58: 96 (2006).
85. H. M. Park, X. Li, C. Z. Jin, C. Y. Park, W. J. Cho, C. S. Ha, *Macromolecular Materials and Engineering*, 287: 553 (2002).
86. E. L. Crepaldi, J. B. Valim, *Química Nova*, 21: 300 (1998).
87. *Polyhedral Model Kit*. Extraído de <http://education.mrsec.wisc.edu/Edetc/pmk/pages/know.html>. Acessado em abril/2013.
88. V. R. L. Constantino, T. J. Pinnavaia, *Inorganic Chemistry*, 34: 883 (1995).
89. J. He, M. Wei, B. Li, Y. Kang, D. G. Evans, X. Duan, *Structure and Bonding*, 119: 89 (2006).
90. S. Miyata, *Clays and Clay Minerals*, 31: 305 (1983).
91. M. Chibwe, L. Ukrainczyk, S. A. Boyd, T. J. Pinnavaia, *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 113: 249 (1996).
92. G. Lagaly, *Layer Charge Characteristics of 2:1 Silicate Clay Minerals* editado por A. R. Mernut. Boulder (CO), EUA: The Clay Mineral Society, Boulder. Capítulo 1 (1994).
93. F. Leroux, M. Adachi-Pagano, M. Intissar, S. Chauvière, C. Forano, J. P. Besse, *Journal of Materials Chemistry*, 11: 105 (2001).
94. P. A. Brahim, P. Labbe, G. Reverdy, *Langmuir*, 8: 1908 (1992).
95. H. M. Wilhelm, M. R. Sierakowski, G. P. Souza, F. Wypych, *Polymer International*, 52: 1035 (2003).
96. D. Wu, P. R. Chang, X. Ma, *Carbohydrate Polymers*, 86: 877 (2011).

97. P. Fernandez-Saiz, M. J. Ocio, J. M. Lagaron, *Carbohydrate Polymers*, 80: 874 (2010).
98. G. A. Siragusa, J. S. Dickson, *Journal of Food Science*, 57: 293 (1992).
99. J. C. J. Bart, *Additives in Polymers: Industrial Analysis and Applications*. (1^a ed.) Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons. Capítulo 1 (2005).
100. J. C. Espin, M. T. Garcia-Conesa, F. A. Tomas-Barberan, *Phytochemistry*, 68: 2986 (2007).
101. C. J. Dillard, J. B. German, *Journal of the Science of Food and Agriculture*, 80: 1744 (2000).
102. M. Ye, S. Fu, R. Pi, F. He, *Journal of Pharmacy and Pharmacology*, 61: 831 (2009).
103. C. H. Chen, W. S. Kuo, L. S. Lai, *Food Hydrocolloids*, 23: 714 (2009).
104. S. K. Kulkarni, A. Dhir, *Phytotherapy Research*, 24: 317 (2010).
105. S. K. Kulkarni, P. C. Dandiya, N. L. Varandani, *Japanese Journal of Pharmacology*, 22: 11 (1972).
106. M. Sabir, M. H. Akhter, N. K. Bhide, *Indian Journal of Physiology and Pharmacology*, 22: 9 (1978).
107. A. Guiotto, A. Calderan, P. Ruzza, G. Borin, *Current Medicinal Chemistry*, 12: 2293 (2005).
108. A. A. Boldyrev, A. Koldobski, E. Kurella, V. Maltseva, S. Stvolinski, *Molecular and Chemical Neuropathology*, 19: 185 (1993).
109. V. Calabrese, C. Cornelius, C. Mancuso, G. Pennisi, S. Calafato, F. Bellia, T. E. Bates, A. M. G. Stella, T. Schapira, A. T. D. Kostova, E. Rizzarelli, *Neurochemical Research*, 33: 2444 (2008).
110. F. Bellia, G. Vecchio, S. Cuzzocrea, V. Calabrese, E. Rizzarelli, *Molecular Aspects of Medicine*, 32: 258 (2011).

111. A. M. Dupin, A. A. Boldyrev, Y. V. Archipenko, V. E. Kagan, *Bulletin of Experimental Biology and Medicine*, (USSR) 97: 186 (1984).
112. M. Adachi-Pagano, C. Forano, J. P. Besse, *Chemical Communications*, 1: 91 (2000).
113. T. Hibino, *Chemistry of Materials*, 16: 5482 (2004).
114. T. Hibino, W. Jones, *Journal of Materials Chemistry*, 11: 1321 (2001).
115. T. Hibino, M. Kobayashi, *Journal of Materials Chemistry*, 15: 653 (2005).
116. C. Jaubertie, M. J. Holgado, M. S. San Román, V. Rives, *Chemistry of Materials*, 18: 3114 (2006).
117. T. Kijchavengkul, R. Auras, M. Rubino, M. Ngouajio, R. T. Fernandez, *Polymer Testing*, 25: 1006 (2006).
118. S. Mali , L. S. Sakanaka, F. Yamashita , M. V. E. Grossmann, *Carbohydrate Polymers*, 60: 283 (2005).
119. G. Lagaly, Colloid Clay Science, em *Handbook of Clay Science*, editado por F. Bergaya, B. K. G. Theng, G. Lagaly. (1ª ed.) Amsterdã, Holanda: Elsevier. Capítulo 5.2 (2006).
120. G. W. Brindley, *Clay Minerals*, 6(4), 237 (1966).
121. J. Środoń, *Clays and Clay Minerals*, 28: 401 (1990).
122. Y. Zhang, C. Rempel, Retrogradation and Antiplasticization of Thermoplastic Starch, em *Thermoplastic Elastomers*, editado por A. Z. El-Sonbati. (1ª ed.) Rijeka, Croácia: Intech. Capítulo 7 (2012).
123. F. Chivrac, E. Pollet, L. Averous, *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 67: 1 (2009).
124. M. M. Doeff, J. S. Reed, *Solid State Ionics*, 113: 109 (1998).

125. P. Aggarwal, D. Dollimore, K. Heon, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 50: 7 (1997).
126. P. Aggarwal, D. Dollimore, *Thermochimica Acta*, 319: 17 (1998).
127. A. Buléon, D. J. Gallant, B. Bouchet, G. Mouille, C. D'Hulst, J. Kossman, S. Ball, *Plant Physiology*, 115: 949 (1997).
128. A. Vazquez, V. P. Cyras, V. A. Alvarez, J. I. Moran, Starch/Clay Nano-Biocomposites, em *Enviromental Silicate Nano-Biocomposites*, editado por L. Avérous, E. Pollet. (1^a ed.) Londres, Reino Unido: Springer-Verlag. Capítulo 11.14 (2012).
129. D. Lourdin, H. Bizot, P. Colonna, *Journal of Applied Polymer Science*, 63: 1047 (1997).
130. G. D. Smith, D. Bedrov, *Journal of Polymer Science Part B*, 45: 627 (2007).
131. E. M. Teixeira, D. Pasquini, A. A. S. Curvelo, E. Corradini, M. N. Belgacem, A. Dufresne, *Carbohydrate Polymers*, 78: 422 (2009).
132. I. M. G. Martins, S. P. Magina, L. Oliveira, C. S. R. Freire, A. J. D. Silvestre, C. P. Neto, A. Gandini, *Composites Science and Technology*, 69: 2163 (2009).
133. L. Averous, N. Fauconnier, L. Moro, C. Fringant, *Journal of Applied Polymer Science*, 76: 1117 (2000).
134. M. Mitrus, *International Agrophysics*, 19: 237 (2005).
135. A. P. Mathew, A. Dufresne, *Biomacromolecules*, 3: 609 (2002).
136. D. R. Paul, L. M. Robeson, *Polymer*, 49: 3187 (2008).
137. K. Siroth , V. Santisopasri, C. Petchalanuwat, K. Kurotjanawong, K. Piyachomkwan, C. G. Oates, *Carbohydrate Polymers*, 38: 161 (1999).
138. T. G. Gopakumar, J. A. Lee, M. Kontopoulou, J. S. Parent, *Polymer*, 43: 5483 (2002).
139. L. Averous, N. Boquillon, *Carbohydrate Polymers*, 56: 111 (2004).

140. X. Tang, S. Alavi, T. J. Herald, *Cereal Chemistry*, 85: 433 (2008).
141. K. Dean, L. Yu, D. Y. Wu, *Composites Science and Technology*, 67: 413 (2007).
142. A. Jiménez, M. J. Fabra, P. Talens, A. Chiralt, *Food and Bioprocess Technology*, 5: 2058 (2012).
143. A. B. Dias, C. M. O. Müller, F. D. S. Larotonda, J. B. Laurindo, *Journal of Cereal Science*, 51: 213 (2010).
144. B. Chen, J. R. G. Evans, *Carbohydrate Polymers*, 61: 455 (2005).
145. J. Luo, I. M. Daniel, *Composites Science and Technology*, 63: 1607 (2003).
146. A. Mourchid, A. Delville, J. Lambard, E. Lécolier, P. Levitz, *Langmuir*, 11: 1942 (1995).
147. L. E. Nielsen, *Journal of Macromolecular Science, Part A. Pure and Applied Chemistry*, 1: 929 (1967).
148. T. H. Mchugh, J. M. Krochta, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 42: 841 (1994).
149. E. R. Lieberman, S. G. Gilbert, *Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry*, 41: 33 (1973).
150. K. Tamura, H. Yamada, H. Nakazawa, *Clays and Clay Minerals*, 48: 400 (2000).
151. B. Wang, M. Zhou, Z. Rozynek, J. O. Fossum, *Journal of Materials Chemistry*, 19: 1816 (2009).
152. E. Cohen, T. Joseph, I. Lapidés, S. Yariv, *Clay Minerals*, 40: 223 (2005).
153. J. K. Pandey, R. P. Singh, *Starch*, 57: 8 (2005).
154. Z. Grauer, A. B. Malter, S. Yariv, D. Avnir, *Colloids and Surfaces*, 25: 41 (1987).
155. M. S. Díaz, M. L. Freile, M. I. Gutiérrez, *Photochemical and Photobiological Sciences*, 8: 970 (2009).
156. J. R. Lombardi, R. L. Birke, *Journal of Physical Chemistry C*, 112: 5605 (2008).

157. S. Yariv, A. Nasser, P. Bar-on, *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86: 1593 (1990).
158. S. N. White, *Chemical Geology*, 259: 240 (2009).
159. M. Leona, J. R. Lombardi, *Journal of Raman Spectroscopy*, 38: 853 (2007).
160. T. Batista, A. M. Chiorcea-Paquim, A. M. O. Brett, C. C. Schmitt, M. G. Neumann, *Applied Clay Science*, 53: 27 (2011).
161. R. L. Anderson, I. Ratcliffe, H. C. Greenwell, P. A. Williams, S. Cliffe, P. V. Coveney, *Earth-Science Reviews*, 98: 201 (2010).
162. G. Lagaly, *Applied Clay Science*, 15: 1 (1999).
163. Y. Wang, J. S. Huang, *Journal of Applied Polymer Science*, 60: 1779 (1996).
164. S. Yang, S. Yu, W. Kyoung, D. S. Han, M. Cho, *Polymer*, 53: 623 (2012).
165. E. J. Baran, *Biochemistry (Moscow)*, 65: 789 (2000).
166. D. W. Thompson, J. T. Butterworth, *Journal of Colloid and Interface Science*, 151: 236 (1992).
167. A. Mourchid, P. Levitz, *Physical Review E*, 57: 4887 (1998).
168. B. van Duffel, R. A. Schoonheydt, *Langmuir*, 15: 7520 (1999).
169. T. Liu, K. P. Lim, W. C. Tjiu, K. P. Pramoda, Z. K. Chen, *Polymer*, 44: 3529 (2003).
170. G. Lagaly, *Solid State Ionics*, 22: 43 (1986).
171. A. S. Zerda, A. J. Lesser, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 39: 1137 (2001).
172. D. A. Laird, *Applied Clay Science*, 34: 74 (2006).
173. C. L. Wu, M. Q. Zhang, M. Z. Rong, K. Friedrich, *Composites Science and Technology*, 62: 1327 (2002).

174. J. L. Suter, P. V. Coveney, H. C. Greenwell, M.A. Thyveetil, *Journal of Physical Chemistry C*, 111: 8248 (2007).
175. K. H. Meyer, L. Misch, *Helvetica Chimica Acta*, 20: 232 (1937).
176. H. Kang, G. Huang, S. Ma, Y. Bai, H. Ma, Y. Li, X. Yang, *Journal of Physical Chemistry C*, 113: 9157 (2009).
177. H. C. B. Hansen, R. M. Taylor, *Clay Minerals*, 26: 311 (1991).
178. D. Britto, O. B. G. Assis, *Thermochimica Acta*, 494: 115 (2009).
179. F. Leroux, J. P. Besse, *Chemistry of Materials*, 13: 3507 (2001).
180. B. Ghanbarzadeh, H. Almasi, A. A. Entezami, *Innovative Food Science & Emerging Technologies*, 11: 697 (2010).
181. X. Ma, P. R. Chang, J. Yu, *Carbohydrate Polymers*, 72: 369 (2008).
182. N. Işiklan, *Journal of Applied Polymer Science*, 99: 1310 (2006).
183. Y. Aray, M. Marquez, J. Rodríguez, S. Coll, Y. Simón-Manso, C. Gonzalez, D. A. Weitz, *Journal of Physical Chemistry B*, 107: 8946 (2003).
184. Y. Zhao, F. Li, R. Zhang, D. G. Evans, X. Duan, *Chemistry of Materials*, 14: 4286 (2002).
185. M. Ogawa, H. Kaiho, *Langmuir*, 18: 4240 (2002).
186. D. Li, M. B. Müller, S. Gilje, R. B. Kaner, G. G. Wallace, *Nature Nanotechnology*, 3: 101 (2008).
187. D. Cunningham, R. E. Littleford, W. E. Smith, P. J. Lundahl, I. Khan, D. W. McComb, D. Graham, N. Laforest, *Faraday Discussions*, 132: 135 (2006).
188. Z. P. Xu, Y. Jin, S. Liu, Z. P. Hao, G. Q. Lu, *Journal of Colloids and Interface Science*, 326: 8 (2008).

189. F. Hussain, M. Hojjati, M. Okamoto, R. E. Corga, *Journal of Composite Materials*, 40: 1511 (2006).
190. R. A. Vaia, K. D. Jant, E. J. Kramer, E. P. Giannelis, *Chemistry of Materials*, 8: 2628 (1996).
191. L. A. Utracki, General Methods of CPNC Preparation, em *Clay-Containing Polymeric Nanocomposites 2*, editado por L. A. Utracki. (1ª ed.) Shawbury, Reino Unido: Rapra Technology Ltd. Capítulo 4.1.3. (2004).
192. T. Lan, Nanocomposites for Food Packaging: An Overview, em *Bio-Nanotechnology: A Revolution in Food, Biomedical and Health Sciences*, editado por M. Bagchi, H. Moriyama, F. Shahidi. (1ª ed.) Chichester, Reino Unido: John Wiley & Sons, Ltd. Capítulo 22.3 (2013).
193. B. D. Cullity, Diffraction I: The Directions of Diffracted Beams, em *Elements of X-Ray Diffraction*, editado por B. D. Cullity. (1ª ed.) Massachussets, EUA: Addison-Wesley Publishing Inc. Capítulo 3.7 (1956).
194. J. T. Andrews, G. B. Kristjánssdóttir, D. D. Eberl, A. E. Jennings, *Polar Research*, 32: 11130 (2013).
195. K. Norrish, R. M. Taylor, *Clay Minerals*, 5: 98 (1962).
196. G. R. Brewster, *Clays and Clay Minerals*, 28: 303 (1980).
197. Y. L. Chung, S. Ansari, L. Estevez, S. Hayrapetyan, E. P. Giannelis, H. M. Lai, *Carbohydrate Polymers*, 79: 391 (2010).
198. B. Lepoittevin, M. Devalckenaere, N. Pantoustier, M. Alexandre, D. Kubies, C. Calberg, R. Jérôme, P. Dubois, *Polymer*, 43: 4017 (2002).
199. P. H. C. Camargo, K. G. Satyanarayana, F. Wypych, *Materials Research*, 12: 1 (2009).
200. C. Zeppa, F. Gouanvé, E. Espuche, *Journal of Applied Polymer Science*, 112: 2044 (2009).

201. S. N. Bhattacharya, M. R. Kamal, R. K. Gupta, *Polymeric Nanocomposites: Theory and Practice*. (1^a ed.) Munique, Alemanha: Carl Hanser Verlag. Capítulo 3.5 (2008).
202. N. K. Borse, M. R. Kamal, *Polymer Engineering and Science*, 49: 641 (**2009**).
203. B. Svihus, A. K. Uhlen, O. M. Harstad, *Animal Feed Science and Technology*, 122: 303 (**2005**).
204. V. Planchot, P. Colonna, D.J. Gallant, B. Bouchet, *Journal of Cereal Science*, 21: 163 (**1995**).
205. L. B. Williams, S. E. Haydel, *International Geology Review*, 52: 745 (**2010**).
206. F. G Ferris, W. S. Fyfe, T. J. Beveridge, *Chemical Geology*, 63: 225 (**1987**).
207. H. Hattori, *Soil Science and Plant Nutrition*, 38: 93 (**1992**).
208. S. E. Flis, A. R. Glenn, M. I. Dilworth, *Soil Biology and Biochemistry*, 25: 403 (**1993**).
209. D. Djenane, L. Martínez, A. Sánchez-Escalante, J. A. Beltrán, P. Roncalés, *Food Chemistry*, 85: 453 (**2004**).

APÊNDICE A: Propriedades Mecânicas

Ensaio de Tração

Os ensaios mecânicos são empregados na indústria e no setor de pesquisa como técnicas de controle de qualidade, identificação e desenvolvimento de novos materiais. Através dessa análise, é possível obter parâmetros físicos intrínsecos de cada um dos materiais testados. Na análise de tração, uma dada amostra é submetida a uma força uniaxial em uma de suas extremidades, enquanto a outra extremidade é afixada em um suporte na base do equipamento, conforme ilustrado na Figura 1.

Figura 1: Ilustração do ensaio de tração e componentes do corpo de prova.

Durante o ensaio, a amostra é continuamente submetida a uma carga de tração, que se desloca a uma taxa constante na direção oposta ao suporte. A força aplicada no corpo de prova, definida como *tensão nominal*, está diretamente ligada à carga de tração e é inversamente proporcional à seção transversal da amostra, resultante do produto direto entre a largura (w) e a espessura (t)¹. Portanto, pode-se descrever a seguinte equação:

$$\text{Tensão} = \frac{\text{Carga de Tração (N)}}{\text{Largura (m)} \times \text{Espessura (m)}} = \text{N.m}^{-2} = \text{Pa}$$

No equipamento, sensores captam a variação da tensão através da variação na carga de tração, uma vez que a detecção em tempo real das duas dimensões espaciais do corpo de prova se torna difícil. Concomitantemente com o registro dos valores de tensão, o equipamento também registra a mudança de comprimento da área analisada do corpo de prova até o rompimento da amostra². Outro parâmetro obtido através do processamento dos dados pelo equipamento é a *elongação nominal*, definido como o percentual da relação entre o deslocamento máximo (J), descontado do valor inicial do comprimento da amostra (J₀) pelo próprio comprimento inicial da amostra (J₀)¹. Como resultado, a seguinte relação pode ser descrita:

$$\text{Elongação} = \frac{\Delta J \times 100 \%}{J_0} = \frac{(J - J_0) \times 100 \%}{J_0}$$

Após conversão dos dados brutos, pode-se criar um gráfico de tensão vs. elongação, que geralmente apresenta o seguinte tipo de curva, conforme mostrado na Figura 2. Desde o ponto inicial até o ponto A, a amostra exibe um regime de comportamento elástico reversível, onde as cadeias poliméricas e as ligações entre os átomos sofrem distensão. Entretanto, uma vez cessada a força tracionante até esse ponto, as cadeias relaxam novamente e voltam à sua configuração inicial¹. Nessa porção inicial da curva, a elongação observada em uma dada amostra é diretamente proporcional à tensão aplicada. Desta forma, outro parâmetro pode ser extraído dessa porção inicial da curva através da obtenção de seu coeficiente angular, denominado módulo de Young ou módulo de elasticidade, que expressa a rigidez ou resistência à deformação de um dado material³.

Figura 2: Principais componentes de uma curva de tensão vs. elongação.

Do ponto A até o ponto B, a amostra está no limite de comportamento elástico, com considerável desvio de linearidade entre a tensão aplicada e a distensibilidade⁴. Já do ponto B, o corpo de prova analisado atinge um valor conhecido como ponto ou tensão de escoamento, onde um baixo aumento na tensão causa um considerável aumento na elongação. A partir do ponto B em diante, a amostra inicia um comportamento plástico, onde a distensão entre as cadeias poliméricas e as ligações químicas leva ao rompimento dessas interações. O ensaio se encerra após a chegada até o ponto C, onde ocorre a fratura da amostra.

Com o intuito de facilitar a visualização dos três principais parâmetros que podem ser obtidos do ensaio de tração, a *elongação máxima*, a *tensão máxima* e o *módulo de elasticidade*, os resultados apresentados nessa Tese foram decompostos em três gráficos de barras distintos. Dessa forma, pode-se também avaliar com maior clareza o impacto da presença de materiais lamelares na constituição dos materiais à base de amido através de

testes estatísticos utilizados em cada um dos parâmetros analisados. A Figura 3 mostra o resultado típico de um ensaio de tração realizado para os filmes obtidos por *casting*.

Figura 3: Resultado de um ensaio mecânico de tração para a amostra

AmidoLap 5,0 % A obtida por *casting*.

Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA)

A análise térmica dinâmico-mecânica é uma técnica empregada amplamente na caracterização de espécies poliméricas, principalmente para verificar seu comportamento viscoelástico. Diferentemente de outras técnicas, a análise térmica dinâmico-mecânica permite a análise de não somente transições primárias, como a transição vítrea (T_g)⁵. Ela também permite obter informações sobre transições secundárias e terciárias, como fenômenos de β -relaxação das cadeias poliméricas (fenômeno que envolve a mobilidade da cadeia polimérica e não depende do movimento cooperativo das cadeias vizinhas para ocorrer)⁶ de maneira bastante confiável.

Figura 4: Ilustração da força senoidal aplicada a uma amostra e sua resposta mecânica, adaptado de⁷.

De maneira simples, a técnica de DMTA consiste em aplicar uma força oscilatória constante em uma amostra e analisar a resposta desse material com relação a essa força, conforme mostrado na Figura 4. Como resposta à tensão senoidal aplicada pelo equipamento na amostra, o corpo de prova gera como resposta uma elongação senoidal. Através da medição da amplitude de deformação (parâmetro ϵ) no máximo da resposta senoidal e o atraso (parâmetro δ), alguns parâmetros podem ser calculados, como amortecimento ou atrito interno (*damping* ou $\tan \delta$) e parâmetros reológicos⁵. Através dos dois parâmetros obtidos pela análise, pode-se obter o módulo de armazenamento (E' , do parâmetro k), o módulo de perda (E'' , do parâmetro δ) e o módulo complexo (E^*), sendo esse último descrito pela seguinte equação:

$$E^* = E' + iE'' \quad (\text{sendo } i^2 = -1)$$

O módulo de armazenamento está relacionado com a habilidade do corpo de prova de devolver a energia ganha, enquanto o módulo de perda, um parâmetro de natureza complexa ou imaginária, é a componente relacionada com a energia dissipada pelo material analisado⁸. O módulo complexo pode ser considerado como um vetor em um plano complexo, sendo que sua direção é dada pelo ângulo de fase e seu valor numérico é dado pela razão entre as amplitudes de tensão e elongação, conforme mostrado na Figura 5.

Figura 5: Relações entre diferentes valores de módulos obtidos pela análise dinâmico mecânica, conforme⁸.

Através do uso de relações trigonométricas, pode-se facilmente distinguir o seguinte parâmetro:

$$\tan \delta = E'' / E'$$

Portanto, através da divisão dos valores encontrados de E' e E'' para toda a faixa de temperatura analisada, pode-se obter informações sobre como o sistema polimérico dissipa ou devolve a energia adquirida através da força oscilatória.

Referências

1. J. R. Davis, Introduction to Tensile Testing, em *Tensile Testing*. (2^a ed.) EUA: ASM International. Capítulo 1 (2004).
2. *Setup and Loading Implications*, extraído de <http://dolbow.cee.duke.edu/TENSILE/tutorial/node2.html>). Acessado em abril/13.
3. D. C. Hylton, Mechanical Properties - The Tensile Test (ASTM D638), em *Understanding Plastics Testing*. (1^a ed.) Munique, Alemanha: Carl Hanser Verlag. Capítulo 3.2 (2004).
4. *#8 Non-Linear, The Three Meanings...*, extraído de <http://ecad-engineering.co.uk/wp-content/uploads/2012/05/plastic-stress-strain.png>. Acessado em abril/13.
5. K. P. Menard, An Introduction to Dynamic Mechanical Analysis, em *Dynamic Mechanical Analysis*. (2^a ed.) Boca Raton (FL), EUA: CRC Press. Capítulo 1 (2008).
6. G. D. Smith, D. Bedrov, *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 45: 627 (2007).
7. Introduction to Dynamic Mechanical Analysis, extraído de <http://www.anasys.co.uk/library/dma1.htm>. Acessado em abril/13.
8. (W. Grellmann, S. Seidler, Dynamic-Mechanical Analysis, em *Polymer Testing*. (1^a ed.) Munique, Alemanha: Carl Hanser Verlag. Capítulo 4.2.1.2 (2007).

APÊNDICE B: Diversos

Figura 1: Imagem do filme AmidoLap 5,0 % obtida por *casting*.

Figura 2: Imagem da série de materiais AmidoLPN-Berb 5,0 % obtida por extrusão.

Figura 3: Preparo dos biorreatores para os ensaios de biodegradação dos materiais à base de amido termoplástico.

Figura 4: Diagrama de fase de uma dispersão de Laponita em água. Extraído de W. K. Kegel, H. N. Lekkerkerker, *Nature Materials*, 10: 5 (2010).

Figura 5: Difratoograma de raios X da amostra HDL-CMC.

Figura 6: Curva MS associada ao fragmento $m/z = 18$ (H₂O) do sólido HDL-CMC.

SÚMULA CURRICULAR

Nome: Gustavo Frigi Perotti

Local e data de nascimento: São José dos Campos, aos 20 de agosto de 1985.

Educação

1993-1999: Ensino Fundamental - Escola Municipal de Ensino Fundamental Profa. Vera Lúcia Carnevalli Barreto, São José dos Campos - SP.

2000-2002: Ensino Médio - Escola Politécnica de Ensino Médio Comendador Manoel Pedro de Oliveira, São José dos Campos - SP.

2002: Estágio na empresa Radicinylon do Brasil, São José dos Campos - SP.

2004-2007: Bacharelado em Química - Universidade de São Paulo, São Paulo - SP.

Bolsista PIBIC de iniciação científica do Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no período de 07/2004 a 09/2005. Centro Tecnológico da Marinha em São Paulo (CTMSP). Supervisão: Dra. Cláudia Giovedi Motta.

2005: Apresentação do trabalho “Adaptação de métodos para o controle analítico de matérias-primas utilizadas na fabricação de ultra-centrífugas”. 13º Simpósio de Iniciação Científica da USP (SIICUSP). São Carlos - SP.

Bolsista de iniciação científica pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no período de 04/2006 a 02/2007. Cota institucional - Instituto de Química da USP. Supervisão: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino.

2007: Apresentação do trabalho “Intercalação de Corantes do Extrato de Urucum em Hidróxido Duplo Lamelar”. 30ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ). Águas de Lindóia - SP.

2007: Apresentação do trabalho “Intercalação de Corantes do Extrato de Urucum em Hidróxido Duplo Lamelar”. 15º Simpósio de Iniciação Científica da USP (SIICUSP). São Carlos - SP.

Bolsista de iniciação científica pelo Fundo de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), no período de 03/2007 a 12/2007. Instituto de Química da USP. Instituto de Química da USP. Supervisão: Profa. Dra. Vera Regina Leopoldo Constantino.

2008-2013: Doutorando em Química, Universidade de São Paulo, São Paulo - SP, com período de estágio sanduíche no departamento School of Packaging, da Michigan State University, East Lansing (MI) - EUA (Orientador: Prof. Dr. Rafael A. Auras).

Título: “Nanocompósitos Orgânico-Inorgânicos de Polímero Biodegradável e Estruturas Lamelares”.

Orientadora: Profa. Dra. Vera R. L. Constantino.

Bolsista pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), no período de 02/2008 a 03/2013.

Bolsa de Doutorado Sanduíche recebida pelo Programa de Doutorado no País com Estágio no Exterior (PDDE) da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES), no período de 08/2011 a 05/2012.

Formação Complementar

2000-2001: Técnico em Eletroeletrônica: Serviço Nacional de Aprendizagem Industrial (SENAI) Santos Dumont, São José dos Campos - SP.

2001-2002: Técnico em Química - Escola Politécnica de Ensino Médio Comendador Manoel Pedro de Oliveira, São José dos Campos - SP.

2008: Treinamento para uso do microscópio eletrônico de varredura Jeol JSM-7401. Instituto de Química da USP. São Paulo - SP.

2009: Treinamento para uso do microscópio eletrônico de transmissão Jeol JEM-2100. Laboratório Nacional de Luz Síncrotron Campinas - SP.

Artigo completo publicado em periódico

1. G. F. Perotti, H. S. Barud, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino. "Bacterial cellulose-laponite clay nanocomposites", *Polymer*, 52: 157 (**2011**).

Artigos submetidos

1. G. F. Perotti, R. A. Auras, V. R. L. Constantino. "Bionanocomposites of Cassava Starch and Synthetic Clay", submetido ao *Journal of Applied Polymer Science*.

2. G. F. Perotti, H. S. Barud, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino, "Synthesis of Layered Double Hydroxide Supported on Bacterial Cellulose", submetido ao *Materials Science and Engineering B*.
3. G. F. Perotti, J. Tronto, M. A. Bizeto, C. M. S. Izumi, M. L. A. Temperini, A. B. Lugão, D. F. Parra, V. R. L. Constantino, "Biopolymer-Clay Nanocomposites: Cassava Starch and Synthetic Clay Cast Films", submetido ao *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*.

Resumos expandidos publicados em anais de congressos

1. G. F. Perotti, F. C. Silva, V. R. L. Constantino, "Preparation and Characterization of Clay-Berberine and Starch Films". In: 7th International Symposium on Natural Polymers and Composites (ISNaPol), 2010, Gramado.
2. J. Tronto, G. F. Perotti, M. A. Bizeto, D. F. Parra, V. R. L. Constantino. "Starch and Synthetic Clay Nanocomposites". In: Activity Report 2007, Brazilian Synchrotron Light Laboratory, 2007, Campinas. Scientific Reports, 2008.
3. J. Tronto, G. F. Perotti, D. F. Parra, V. R. L. Constantino, A. B. Lugão. "Organic-Inorganic Hybrid Materials: Biopolymer / Hectorite Clay Nanocomposites". In: The Polymer Processing Society 23rd Annual Meeting, 2007, Salvador. Proceedings International Polymer Processing, 2007.

Resumos publicados em anais de congressos

1. G. F. Perotti, R. A. Auras, V. R. L. Constantino. "Hybrid Materials Based on Cassava Starch and Modified Synthetic Clay". In: IV International Workshop on Layered Materials, 2012, Campinas.
2. J. R. Bortotti, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino. "Preparação de Materiais Híbridos à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares para Dispersão em Polímero Biodegradável". In: 20º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (SIICUSP), 2012, São Paulo.
3. J. R. Bortotti, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino. "Modificação de Hidróxido Duplo Lamelar com Carboximetilcelulose". In: 35ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2012, Águas de Lindóia.
4. G. F. Perotti, J. R. Bortotti, R. A. Auras, V. R. L. Constantino. "Bionanocomposites Based on Cassava Starch-Layered Double Hydroxides Surface-Modified With Carboxymethylcellulose". In: MRS Spring Meeting & Exhibit, 2012, São Francisco, CA - EUA.
5. G. F. Perotti, J. R. Bortotti, V. R. L. Constantino. "Preparo e caracterização de materiais híbridos à base de amido e hidróxidos duplos lamelares". In: 34ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2011, Florianópolis.
6. J. R. Bortotti, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino. "Preparação de Materiais Híbridos à Base de Hidróxidos Duplos Lamelares para Dispersão em Polímero Biodegradável".

In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (SIICUSP), 2010, São Paulo.

7. F. C. Silva, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino, "Preparação de nanopigmentos: berberine imobilizado em argila sintética laponita". In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (SIICUSP), 2010, São Paulo.
8. K. T. Senoo, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino, "Preparação e caracterização de filmes híbridos de amido e hidróxido duplo lamelar". In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (SIICUSP), 2010, São Paulo.
9. A. M. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, A. Albuquerque, R. A. A. Couto, F. F. Silva, G. F. Perotti, "Natural antioxidants from Açaí fruit and from Annatto seeds immobilized in biocompatible inorganic layered matrices". In: VI meeting of the Society for Free Radical Biology and Medicine (SFRBM), 2009, Santiago - Chile.
10. J. Tronto, G. F. Perotti, D. F. Parra, V. R. L. Constantino, "Estudo da decomposição térmica de nanocompósitos biodegradáveis de amido e laponita". In: 32ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira de Química (SBQ), 2009, Águas de Lindóia.
11. G. F. Perotti, K. T. Senoo, V. R. L. Constantino, "Synthesis and Characterization of Starch-Layered Double Hydroxide Hybrid Films". In: 11th International Conference on Advanced Materials (ICAM), 2009, Rio de Janeiro.

12. G. F. Perotti, H. S. Barud, Y. Messaddeq, S. J. L. Ribeiro, V. R. L. Constantino, "Synthesis of Layered Double Hydroxide in Heterogeneous Medium". In: XIV International Clay Conference (ICC), 2009, Castellaneta Marina - Itália.
13. F. F. Silva, G. F. Perotti, R. A. A. Couto, F. Leroux, A. M. C. Ferreira, V. R. L. Constantino, "Functional Hybrid Materials Containing Natural Dye From Annato Intercalated Into Layered Double Hydroxides". In: XIV International Clay Conference (ICC), 2009, Castellaneta Marina - Itália.

Menção Honrosa

Menção honrosa ao trabalho "Preparação de nanopigmentos: berberine imobilizado em argila sintética laponita" F. C. Silva, G. F. Perotti, V. R. L. Constantino. In: 18º Simpósio Internacional de Iniciação Científica da USP (SIICUSP), 2010, São Paulo.

O trabalho apresentado pelo aluno de doutorado Gustavo F. Perotti no VII Encontro da SBPMat (Sociedade Brasileira de Pesquisa em Materiais), no Guarujá (SP), em 2008, foi um dos escolhidos por grupo da MRS (Materials Research Society, EUA), que acompanha o encontro, para figurar na sessão de destaques do dia ("**Meeting Scene**"). A breve reportagem sobre o trabalho *Bacterial Cellulose-Clay Bio-nanocomposites* foi postada na *homepage* do MRS, <http://www.mrs.org>.

Trabalho apresentado em encontro da Rede Nanobiomed - CAPES

G. F. Perotti, F. B. Araruna, C. Eiras, J. R. S. A. Leite, V. R. L. Constantino, “Novos Materiais Híbridos à Base de Amido de Mandioca e Argila Plastificados com Goma de Cajueiro”. In: Primeiro encontro da Rede Nanobiomed , 2009, São Pedro.

Estágio em ensino

1. Monitor da disciplina “Química dos Elementos” (QFL 2143)

Local: Instituto de Química - Universidade de São Paulo

Período: 2º semestre de 2008

Carga horária: 6 horas semanais

Supervisão: Profs. Drs. Vera R. L. Constantino, Denise O. Silva e Koiti Araki.

Disciplinas cursadas no programa de pós-graduação

1. Tópicos em Nanomateriais e Nanotecnologia
2. Espectroscopia Eletrônica Avançada
3. Noções Básicas de Segurança em Laboratórios de Pesquisa em Química e Bioquímica
4. Caracterização de Sistemas Poliméricos
5. Seminários Gerais do Departamento de Química Fundamental I
6. Prática de Ensino de Química e Bioquímica
7. Planejamento de Experimentos (Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - Universidade de São Paulo)
8. Introdução à Análise Térmica

9. Fronteiras em Química II

10. Microscopia Eletrônica de Varredura e Microanálise Química (Escola Politécnica -
Universidade de São Paulo)

11. Fronteiras em Química III

12. Fronteiras em Química IV