

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE
AMIDO/PALYGORSKITA MODIFICADA COM
ÍONS DE PRATA VIA *CASTING* CONTÍNUO

Rafael Marques Vanderlei

São Carlos
2019

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS
CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA E
ENGENHARIA DE MATERIAIS**

DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE
AMIDO/PALYGORSKITA MODIFICADA COM
ÍONS DE PRATA VIA *CASTING* CONTÍNUO

Rafael Marques Vanderlei

Dissertação apresentada ao
Programa de Pós-Graduação em Ciência e
Engenharia de Materiais como requisito à
obtenção do título de MESTRE EM CIÊNCIA
E ENGENHARIA DE MATERIAIS

Orientador: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Coorientador: Dr. Francys Kley Vieira Moreira
Agência Financiadora: CAPES

São Carlos
2019

DEDICATÓRIA

Aos meus pais, Luiz Carlos e Derci, que sempre me incentivaram aos estudos.

VITAE DO CANDIDATO

Engenheiro de Materiais pela Universidade Tecnológica Federal do Paraná
(UTFPR-LD) (2017)



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia
Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais

Folha de Aprovação

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Rafael Marques Vanderlei, realizada em 27/02/2019:

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
EMBRAPA

Prof. Dr. José Manoel Marconcini
EMBRAPA

Prof. Dr. Luiz Carlos Bertolino
CETEM

AGRADECIMENTOS

Agradeço em especial aos meus orientadores: ao Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso por todo o apoio prestado e as ricas sugestões oferecidas para a realização desse trabalho e ao Dr. Francys Vieira Moreira pelo apoio, conhecimento e sugestões durante todo o período de pesquisa.

Ao Dr. Luiz Carlos Bertolino do Centro de Tecnologia Mineral (CETEM) pelas amostras de argila gentilmente doadas e pelas perguntas respondidas.

Aos amigos de mestrado: Ana Paula Silva Dantas, Bruno Ribeiro Luchesi, Pedro Ivo Cunha Claro, entre outros; pelas conversas, aprendizado e apoio a pesquisa realizada nesses dois anos de mestrado.

Ao estagiário: André Lopes; pelas horas em frente aos equipamentos para a realização deste e outros trabalhos.

Aos técnicos e funcionários da Embrapa: Adriana Thomazi, Alice Raabe, Paulo Renato Orlandi Lasso, Viviane Faria Soares, entre outros; pelo conhecimento técnico e apoio na pesquisa.

À Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária Instrumentação (EMBRAPA Instrumentação) por toda a infraestrutura, recursos humanos e financeiros dispensados a este trabalho.

À Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais pela infraestrutura e oportunidade de mestrado.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001.

RESUMO

A indústria alimentícia tem investigado, de forma barata e eficiente, a demanda por alimentos frescos e livres de conservante. Uma das possíveis soluções é a utilização de embalagens ativas antimicrobianas que assegurem a proteção do alimento contra patógenos sem afetar sua qualidade. Este trabalho teve como objetivo produzir nanocompósitos antimicrobianos de amido e palygorskita (PAL) modificada com íons de prata. O processo de modificação foi realizado por troca iônica e a fabricação dos filmes nanocompósitos por *casting* de solução (contínuo e convencional). O argilomineral e os nanocompósitos foram caracterizados estruturalmente, estes últimos tiveram ainda as propriedades óticas e mecânicas mensuradas. A eficiência antimicrobiana da PAL modificada com íons Ag^+ (PAL-Ag) e dos filmes foi avaliada contra as bactérias *E. coli* e *S. aureus*. As caracterizações estruturais denotaram o formato agulhado da PAL, com comprimento médio de $1,101 \pm 0,680 \mu\text{m}$, diâmetro médio de $62,8 \pm 30,2 \text{ nm}$ e área superficial de $116,5 \pm 1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. A adsorção de íons Ag^+ apresentou-se em duas etapas e atingiu uma adsorção máxima de $9,56 \text{ mg g}^{-1}$ após 24 horas. O ensaio de atividade antimicrobiana evidenciou que a PAL-Ag exibiu atividade antimicrobiana contra ambas as bactérias. Os nanocompósitos amido/PAL-Ag apresentaram uma boa barreira contra à luz ultravioleta, porém demonstraram uma redução na transparência à luz visível. As caracterizações mecânicas evidenciaram que o uso do *casting* contínuo aumentou significativamente a resistência à tração e módulo elástico de até 9,5 e 17,8 vezes em relação aos valores do filme de amido puro, respectivamente. Não foi identificada atividade antimicrobiana para os filmes com as concentrações exploradas neste trabalho. O estudo permitiu o desenvolvimento de uma palygorskita antimicrobiana de grande potencial para a aplicação em embalagens ativas e estabeleceu de forma satisfatória as condições para produção escalonada dos nanocompósitos amido/PAL por *casting* de solução.

Palavras-chave: Amido de milho; *Casting*; Íons de Prata; Nanocompósito; Palygorskita.

DEVELOPMENT OF NANOCOMPOSITES FROM STARCH/SILVER ION MODIFIED Palygorskite BY CONTINUOUS CASTING

ABSTRACT

The food industry has invested cheap and efficient technologies capable of providing fresh and additive-free food products. One of the possible solutions is the use of antimicrobial active packaging that ensures the protection of foods against pathogens without affecting the product quality. In this work, palygorskite (PAL) was modified with Ag⁺ ions and used to obtain an antimicrobial nanocomposite film having starch as a polymer matrix. The Ag-modified PAL (PAL-Ag) was obtained by ion exchange and the production of nanocomposite films by continuous and bench casting. The clay mineral and nanocomposite films were characterized structurally, and the films had their optical and mechanical properties measured. The antimicrobial efficiency of PAL-Ag and films were evaluated against *E. coli* and *S. aureus*. Structural characterizations confirmed the fibrous-like morphology of the PAL crystals, with an average length of $1.1 \pm 0.7 \mu\text{m}$, average diameter of $62.8 \pm 30.2 \text{ nm}$ and a specific surface area of $116.5 \pm 1.3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$. The Ag adsorption was observed to occur as a two-step process and a maximum adsorption of 9.56 mg g^{-1} was reached after 24 h. The antimicrobial activity assays showed that PAL-Ag presented satisfactory antimicrobial activity against both bacteria. The nanocomposites made by continuous casting exhibited an excellent barrier against ultraviolet light; however, they displayed a drop of transparency to visible light. Mechanical characterizations evidenced that the use of continuous casting remarkably increased the tensile strength and elastic modulus of starch/PAL-Ag nanocomposites by 9.5 and 17.8 times in relation to the pure starch film, respectively. A consistent antimicrobial activity was not observed by the nanocomposites containing PAL-Ag at 1–10 wt.%. This study allowed the development of an antimicrobial palygorskite that could be potentially used in antimicrobial active packaging, and suitably paved the way for scaled-up production of starch/palygorskite films from solution casting.

Keywords: Casting; Corn Starch; Nanocomposites; Palygorskite; Silver ions.

PUBLICAÇÕES

Vanderlei, R. M.; Luchesi, B. R.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M.; Moreira, F. K. V. Effect of sorbitol on physical properties of corn starch films produced by continuous casting: 8th International Symposium on Natural Polymers and Composites, ISNaPol. São Pedro, Brazil. 2018.

Vanderlei, R. M.; Dantas, A. P. S.; Bertolino, L. C.; Mattoso, L. H. C.; Marconcini, J. M.; Moreira, F. K. V. Preparation, characterization, and antimicrobial activity of silver ion-modified palygorskite from Piauí, Brazil. (Artigo submetido).

ÍNDICE DE ASSUNTOS

	Pag.
FOLHA DE APROVAÇÃO	i
AGRADECIMENTOS	iii
RESUMO	v
ABSTRACT	vii
PUBLICAÇÕES	ix
ÍNDICE DE ASSUNTOS	xi
ÍNDICE DE TABELAS	xiii
ÍNDICE DE FIGURAS	xv
SÍMBOLOS E ABREVIACÕES	xix
1 INTRODUÇÃO	1
2 OBJETIVOS	3
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	5
3.1 ARGILAS	5
3.1.1 Argilominerais filossilicatos	5
3.1.2 Palygorskita	6
3.1.3 Argilas em processos de adsorção	10
3.2 AMIDO	12
3.2.1 Gelificação e retrogradação do amido	15
3.2.2 Plastificação do amido	17
3.3 AGENTES ANTIMICROBIANOS	18
3.4 EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES	18
3.5 OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS	20
3.6 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA	22
3.7 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS	23
4 REVISÃO DA LITERATURA	25
4.1 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM PALYGORSKITA	25
4.2 AÇÃO ANTIMICROBIANA DE PALYGORSKITA/PRATA	26
4.3 NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO E PALYGORSKITA	28
5 MATERIAIS E MÉTODOS	31
5.1 MATERIAIS	31
5.2 METODOLOGIA	31

5.2.1 Modificação da palygorskita com íons de prata	33
5.2.1.1 Cinética de adsorção de íons Ag ⁺ em palygorskita	33
5.2.1.2 Equilíbrio de adsorção de íons Ag ⁺ em palygorskita	33
5.2.2 Preparação das soluções filmogênicas	34
5.2.3 Preparação dos nanocompósitos amido/palygorskita-Ag	34
5.2.3.1 Formação de filmes por <i>casting</i> não contínuo (CNC)	35
5.2.3.2 Formação de filmes por <i>casting</i> contínuo (CC)	35
5.2.4 Difractometria de raios-X (DRX)	36
5.2.5 Caracterização textural da palygorskita	36
5.2.6 Espectroscopia UV-Visível	37
5.2.7 Propriedades óticas	37
5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo	37
5.2.9 Ensaio mecânico de tração	38
5.2.10 Atividade antimicrobiana	39
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
6.1 CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA	41
6.1.1 Análise morfológica e estrutural	41
6.1.2 Cinética de adsorção	45
6.1.3 Equilíbrio de adsorção	49
6.2 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DA PAL-AG	50
6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS	52
6.3.1 Análise estrutural dos nanocompósitos	54
6.3.2 Propriedades óticas dos nanocompósitos	56
6.3.3 Microestrutura dos filmes de amido/PAL-Ag	60
6.3.4 Caracterização mecânica	65
6.3.5 Atividade antimicrobiana dos nanocompósitos	70
7 CONCLUSÕES	75
8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS	77
9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	79

ÍNDICE DE TABELAS

	Pag.
Tabela 1 - Resultados recentes da capacidade máxima de adsorção de Ag ⁺ em minerais de argila 1D	50
Tabela 2 - Propriedades óticas dos nanocompósitos	60
Tabela 3 - Propriedades mecânicas de diversos sistemas amido/argila. GLY = Glicerol; MMT = montmorilonita; SEP = Sepiolita	70

ÍNDICE DE FIGURAS

	Pag.
Figura 3.1 - Camadas de octaedros e tetraedros que compõem os argilominerais: (a) octaédrica; e (b) tetraédrica	6
Figura 3.2 - Modelo poliédrico da estrutura cristalina da palygorskita ortorrômbica	8
Figura 3.3 - Plano (001) da estrutura cristalina ortorrômbica da palygorskita	8
Figura 3.4 - Estruturas químicas da (a) amilose; e (b) amilopectina	13
Figura 3.5 - Estrutura de um grânulo de amido. (a) os grânulos de amido de um grão de milho; (b) anéis de crescimento amorfos e semicristalinos; (c) lamelas amorfas e semicristalinas dos anéis; (d) representação de um blocklet; (e - f) estrutura cristalina do blocklet; e estrutura química da (g) amilopectina; e (h) amilose	14
Figura 3.6 - Representação da gelificação (imagem superior); e retrogradação do amido (imagem inferior)	16
Figura 3.7 - Estrutura química do (a) glicerol e do (b) sorbitol	17
Figura 3.8 - Tipos de embalagens ativas e alguns exemplos de sistemas	19
Figura 3.9 - Diagrama de um equipamento de <i>casting</i> contínuo de filmes poliméricos. (a) rolo inicial com o substrato; (b) solução polimérica; (c) dispositivo de laminação; (d) perfil de velocidade da solução; (e) pré-aquecimento por meio da radiação infravermelha; (f) primeiro forno de secagem; (g) segundo forno de secagem; (h) controles do equipamento; (i) e (j) sistemas de exaustão dos fornos; e (k) rolo de bobinamento	22
Figura 5.1 - Diagrama da metodologia do trabalho	32
Figura 6.1 - Padrão DRX de palygorskita de Guadalupe - Piauí, Brasil, antes e após a modificação com íons Ag ⁺	41
Figura 6.2 - Micrografias da palygorskita não modificada em diferentes aumentos: (a) 10000x; e (b) 30000x	42
Figura 6.3 - Micrografias da palygorskita após 24 horas de adsorção de íons Ag ⁺ em palygorskita em diferentes aumentos: (a) 10000X; e (b) 30000X	43
Figura 6.4 - Distribuição de tamanho dos cristais de PAL: (a) e (b) antes; e (c) e (d) após modificação com íons Ag ⁺	44
Figura 6.5 - Espectroscopia de energia dispersiva da amostra de PAL-Ag após 3 horas de adsorção	45

Figura 6.6 - Distribuição do tamanho dos poros da palygorskita resultado da adsorção isotérmica de N ₂ (77K), por meio do método de Barrett, Joyner & Halenda (BJH)	46
Figura 6.7 - Quantidade de íons de Ag ⁺ pela PAL em função do tempo	47
Figura 6.8 - Cinética de adsorção de íons Ag ⁺ em palygorskita: (a) Pseudo-segunda ordem (PSO); e (b) intrapartícula (ID)	48
Figura 6.9 - Isotherma de adsorção de Langmuir para adsorção de prata em palygorskita (T = 25 ° C)	49
Figura 6.10 - Resultado do teste de difusão em meio ágar contra <i>E. coli</i> para (a) PAL não tratada e (b) tratada com prata por 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, e (f) 24 horas	51
Figura 6.11 - Resultado do teste de difusão em meio ágar contra <i>S. aureus</i> para (a) PAL não tratada e (b) tratada com prata por 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, e (f) 24 horas	52
Figura 6.12 - Aparência dos filmes de amido com palygorskita modificada com íons Ag ⁺ : (a) Transparência para os filmes obtidos por CC; e (b) por CNC; (c) trincas causadas durante a secagem; e (d) ponto concentrados de PAL-Ag nos filmes de amido produzidos por CNC	53
Figura 6.13 - Difratoogramas dos nanocompósitos amido/PAL-Ag obtidos por <i>casting</i> contínuo	54
Figura 6.14 - Intensidade da reflexão em 8,4° referente à PAL em função da concentração de argilomineral nos filmes processados por <i>casting</i> contínuo	55
Figura 6.15 - Difratoogramas dos filmes obtidos por <i>casting</i> convencional. É possível observar reflexões oriundas da palygorskita, quartzo e amido	56
Figura 6.16 - Espectro de absorção no UV-Visível dos filmes obtidos por <i>casting</i> contínuo	57
Figura 6.17 - Espectro de absorção no UV-Visível dos filmes obtidos por <i>casting</i> não contínuo	58
Figura 6.18 - Opacidade dos nanocompósitos amido/PAL-Ag no comprimento de onda de 250 nm	58
Figura 6.19 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 1% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x. Pôde-se observar uma boa distribuição e dispersão dos cristais de palygorskita por toda a superfície de fratura	61

Figura 6.20 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 2,5% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x	62
Figura 6.21 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 10% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados pequenos ao longo de toda a espessura do filme	63
Figura 6.22 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 5% (m/m) de PAL-Ag obtido por CNC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 10000x; e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados grandes	64
Figura 6.23 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 10% (m/m) de PAL-Ag obtido por CNC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 10000x; e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados	65
Figura 6.24 - Ensaio mecânico dos nanocompósitos com baixa concentração de PAL-Ag obtidos por CC: (a) Resistência à tração; (b) Alongamento na ruptura; (c) Módulo de elasticidade	66
Figura 6.25 - Ensaio mecânico dos compósitos obtidos por CC e CNC: (a) Resistência à tração; (b) Alongamento na ruptura; (c) Módulo de elasticidade	67
Figura 6.26 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CC contra <i>E. coli</i> : filmes com (a) 0%; (b) 1%; (c) 2,5%; (d) 5%; e (e) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% glicerol	71
Figura 6.27 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CNC contra <i>E. coli</i> : filmes com (a) 0%; (b) 5%; e (c) 10% de PAL-Ag sem glicerol, e (d) 0%; (e) 5% (m/m); e filmes com (f) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol	72
Figura 6.28 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CC contra <i>S. aureus</i> : filmes com (a) 0%; (b) 1%; (c) 2,5%; (d) 5%; e (e) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol	72
Figura 6.29 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CNC contra <i>S. aureus</i> : filmes com (a) 0%; (b) 5%; e (c) 10% de PAL-Ag sem glicerol, e filmes com (d) 0%; (e) 5% (m/m); e (f) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol	73
Figura 6.30 - Diferença entre as atividades antimicrobianas: (a) 0% PAL-Ag; e (b) 5% PAL-Ag contra <i>E. coli</i> e (c) 0% PAL-Ag e (d) 5% PAL-Ag contra <i>S. aureus</i>	73

SÍMBOLOS E ABREVIACÕES

A_0 - Área inicial;

ATR - Refletância total atenuada;

BET - Método de Brunauer-Emmett-Teller;

BJH - Modelo clássico de poro Barrett-Joyner-Halenda;

C - Espessura da camada limite;

CC - *Casting* contínuo;

C_e - Concentração da solução de nitrato de prata em equilíbrio;

C_f – Concentração final de adsorbato em solução;

C_i – Concentração inicial de adsorbato em solução;

CNC - *Casting* não contínuo ou *casting* convencional.

DI - Modelo de difusão intrapartícula;

DRX - Difractometria de raios-X;

E - Módulo de elasticidade;

F - Força ou carga;

FAAS - Espectrometria de absorção atômica em chama;

FEG - Canhão de elétrons por emissão de campo;

FTIR - Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier;

k_{1p} - Taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem;

k_{2p} - Taxa de reação do modelo de pseudo-primeira ordem;

k_{id} - Taxa de difusão intrapartícula;

k_f - Constante de Freundlich;

k_l - Constante de Langmuir;

L_0 - Comprimento inicial;

m - Massa de adsorvente;

MEV - Microscopia eletrônica de varredura;

PAL – Palygorskita;

PAL-Ag - Palygorskita modificada com íons Ag^+ ;

PPO - Modelo de pseudo-primeira ordem;

PSO - Modelo de pseudo-segunda ordem;

q_e - Teor de íons ou moléculas adsorvidos no equilíbrio, após o tempo de saturação;

q_t - Teor de íons ou moléculas adsorvidos pelo adsorvente;

S_{BET} - Área superficial específica;

t - Tempo de contato da amostra com a solução;

UV-VIS - Espectroscopia na região do UV-Visível;

V - Volume de solução;

ΔL - Variação de comprimento;

ε - Alongamento na ruptura;

ρ - Resistividade elétrica;

σ - Resistência à tração;

1 INTRODUÇÃO

A indústria alimentícia tem constantemente buscado novas tecnologias para garantir a qualidade e segurança de seus produtos [1]–[3]. Uma das soluções em franco desenvolvimento são as novas tecnologias em embalagens, ramo criado no século XVIII, que somente a partir do século passado produziu soluções mais inovadoras [2], [3]. Os avanços nas embalagens alimentícias têm origem na demanda por mais produtos frescos, saborosos e com pouco conservante. Além disso, as embalagens precisam manter a qualidade do alimento durante longos períodos de armazenamento [1]–[3].

Os alimentos possuem características bem definidas de cor, aroma e sabor; entretanto, quando são armazenados em ambientes inadequados, é muito provável a proliferação de micro-organismos indesejáveis, os quais alteram as características do produto [4]. Essas alterações podem ser notadas pelos consumidores, os quais rejeitam o alimento devido ao medo de intoxicações, o que acarreta em perdas financeiras e de credibilidade aos fabricantes e comerciantes.

As primeiras inovações em embalagens estavam limitadas ao uso de materiais de barreira e designs chamativos aos consumidores [2]. Entretanto, com o passar do tempo, as embalagens deixaram de ter apenas a função de proteção e marketing, e passaram a ter um papel fundamental na manutenção e segurança dos produtos. Diversos pesquisadores desenvolveram embalagens inteligentes [5]–[7] e ativas [4], [8]–[11] para expandir as utilidades das embalagens convencionais. As embalagens inteligentes possuem indicadores internos ou externos que fornecem informações sobre a qualidade do produto ou do ambiente, respectivamente, enquanto que, as embalagens ativas são aquelas onde há adição de compostos químicos em sua estrutura ou em sua atmosfera que proporcionam o aumento do desempenho do sistema de proteção [2], [12].

Uma nova tendência no setor de embalagens é o uso de materiais aditivados com agentes antimicrobianos [2]. Estas embalagens ativas têm mostrado sucesso em inibir ou retardar o crescimento de micro-organismos. Para ser efetiva, este tipo de embalagem deve, em geral, apresentar uma lenta

migração de seu agente antimicrobiano, mantendo, assim, a concentração do agente na superfície do alimento por mais tempo [2]. Uma forma eficiente de diminuir a taxa de migração é a partir do carregamento do agente antimicrobiano, o que diminui sua difusão da embalagem para o alimento. Além disso, o carreador pode ainda interagir com o material da embalagem promovendo um aumento das propriedades físicas do sistema.

Os argilominerais são materiais importantes como carreadores de agentes antimicrobianos, pois, em geral, sua estrutura nanométrica possui elevada área superficial que pode ser utilizada para adsorver as substâncias de interesse [13], [14]. Além disso, o argilomineral pode contribuir ainda para a resistência mecânica do material da embalagem e reduz a migração dos agentes antimicrobianos [8]. Considerando a importância das embalagens ativas no setor alimentício, são fundamentais os estudos relacionados ao desenvolvimento de materiais com boa eficiência antimicrobiana a um custo competitivo.

Desta forma, é proposto neste trabalho de mestrado a produção de nanocompósitos de amido com palygorskita brasileira modificada com prata por *casting* contínuo para aplicação como embalagens ativas. A escolha do amido foi baseada no baixo custo do material e também na sua biodegradabilidade, sendo esta última característica considerada uma necessidade premente para o meio ambiente [15]. A palygorskita da região de Guadalupe, no estado do Piauí, possui cristais com morfologia fibrosa e alta razão de aspecto, sendo promissora também para sua modificação com agentes antimicrobianos, além de poder promover uma liberação controlada destas substâncias [8]. Já a produção por meio do *casting* contínuo permitiu estabelecer um método para produção em escala piloto dos filmes amido/palygorskita com bom controle de espessura e boas propriedades físicas [16], [17], o que é indispensável em filmes para embalagens. O intuito principal do trabalho foi o de verificar o efeito da palygorskita modificada com íons de prata sobre as propriedades mecânicas e óticas do filme de amido. Desta forma, buscou-se obter nanocompósitos com propriedades antimicrobianas, mecânicas e óticas adequadas para potenciais aplicações como filmes biodegradáveis de embalagens ativas de alimentos.

2 OBJETIVOS

O objetivo geral deste trabalho foi obter nanocompósitos de amido com palygorskita brasileira, modificada com íons Ag^+ , por *casting* contínuo para aplicações em embalagens ativas. Os objetivos específicos foram:

- Caracterizar estruturalmente a palygorskita (PAL) da região de Guadalupe, no estado do Piauí;
- Modificar e caracterizar a palygorskita com íons de prata (PAL-Ag) por meio de reações de troca iônica visando a obtenção de um agente de reforço com propriedades antimicrobianas;
- Obter filmes nanocompósitos de matriz de amido reforçada com PAL-Ag em escala piloto por *casting* contínuo;
- Caracterizar as propriedades mecânicas e ópticas dos nanocompósitos amido/PAL-Ag;
- Avaliar a atividade antimicrobiana dos nanocompósitos amido/PAL-Ag.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 ARGILAS

As argilas têm sido fundamentais no processo de desenvolvimento tecnológico da sociedade humana. Civilizações antigas já observaram que as argilas se tornavam um material de alta plasticidade quando misturadas com água, o que tornava possível a moldagem de diversos objetos. Além disso, o material argiloso adquiria alta resistência mecânica ao ser secado, o que permitia a fabricação de diversos produtos, como utensílios domésticos e adornos de barro [18], [19]. Atualmente, as argilas ainda são consideradas um material essencial para o ser humano. O desenvolvimento de novas tecnologias permitiu o uso desses materiais em uma ampla gama de aplicações, desde a fabricação de revestimentos cerâmicos de alta qualidade até o uso em catalisadores e fármacos [19].

As argilas são constituídas basicamente de partículas minerais finas, denominadas argilominerais, originadas de processos de intemperismo. Entretanto, é comum os argilominerais estarem acompanhados de matéria orgânica e minerais não-argilosos tais como quartzo, mica e feldspatos [18], [19]. Minerais são substâncias naturais e inorgânicas originadas de processos geológicos. Os minerais possuem composição química e propriedades bem definida e normalmente são materiais cristalinos [20].

3.1.1 Argilominerais filossilicatos

Os argilominerais são silicatos hidratados de alumínio formados pelo empilhamento de dois tipos de camadas: folhas contínuas de tetraedros de silício (SiO_4^{4-}) com ordenação hexagonal; e folhas octaédricas de hidróxidos de metais tri e/ou bivalentes [18]–[20]. O cátion mais comum presente nas folhas octaédricas é o Al^{3+} , porém este pode ser substituído por outros cátions, tais como Fe^{2+} e o Mg^{2+} . A Figura 3.1 apresenta as camadas de tetraedros e

octaedros que compõem os mais de 40 argilominerais existentes na natureza [18], [20].

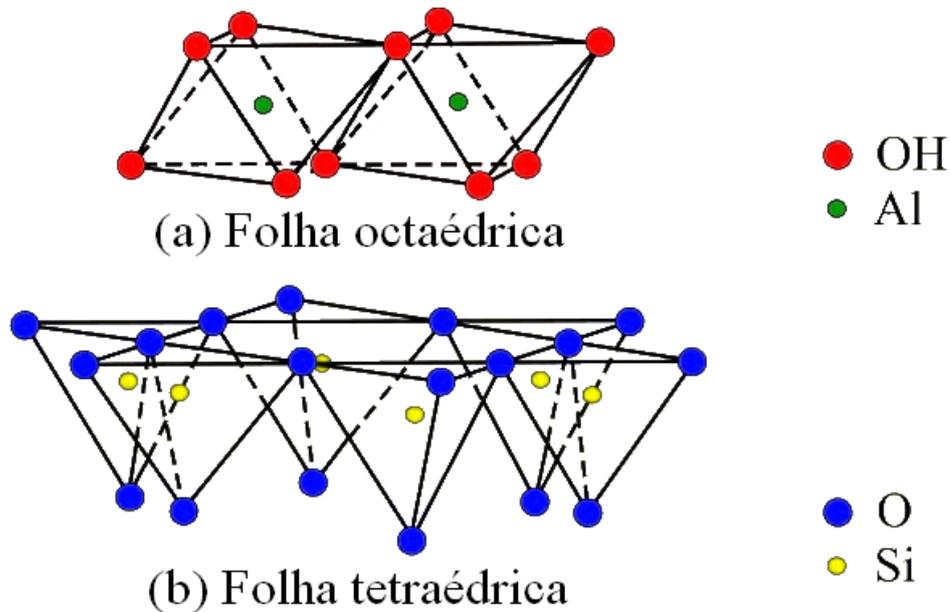


Figura 3.1 - Camadas de octaedros e tetraedros que compõem os argilominerais: (a) octaédrica; e (b) tetraédrica. Adaptado de [21].

Os argilominerais podem ser separados em dois grupos com base na estrutura cristalina. Aqueles formados pelo empilhamento de uma camada de tetraedros e outra de octaedros são denominados de estruturas 1:1, podendo-se citar, por exemplo, as caulinitas e serpentinas. Quando uma camada de octaedros se encontra entre duas camadas de tetraedros, o argilomineral possui estrutura 2:1, como é o caso das esmectitas, vermiculitas, cloritas, e hormitas (palygorskita-sepiolita) [19], [20].

3.1.2 Palygorskita

Também chamada de atapulgita, a palygorskita é um argilomineral fibroso do grupo das hormitas [22]. Devido a sua microestrutura fibrilar, a palygorskita é um dos argilominerais com maior potencial em aplicações de alta

tecnologia, o que explica sua elevada produção mundial se comparada com outras argilas especiais [20].

No Brasil, praticamente todos os depósitos de palygorskita estão acompanhados de outros argilominerais que não apresentam alto valor comercial [20], [23]. Em Marília – SP, por exemplo, a palygorskita está associada à montmorilonita [24]; outra ocorrência de palygorskita está em Boa Vista, Campina Grande – PB, onde a argila bentonítica branca está acompanhada do argilomineral fibroso [25]. Além dessas localidades, argilas contendo palygorskita também foram encontradas em Santos – SP, Rubião Junior – SP e Ponte Alta – MG. Em 1982, um depósito de argila com grande quantidade de palygorskita foi descoberto em Nova Guadalupe, no estado do Piauí [23].

A fórmula química ideal da palygorskita é $R_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH_2)_4 \cdot 4H_2O$, sendo que 'R' representa o cátion Mg^{2+} . O cátion Mg^{2+} pode ser parcialmente substituído pelos cátions Al^{3+} , Fe^{2+} e Fe^{3+} [26], [27]; entretanto, é mais comum encontrar composições de palygorskita com Mg e Al, geralmente apresentando uma razão Mg:Al entre 2:3 e 3:2 [28].

A estrutura cristalina da palygorskita é formada pela união de duas folhas tetraédricas contínuas de silício e uma folha octaédrica descontínua de magnésio, o que resulta em um argilomineral do grupo estrutural 2:1. Como pode ser observado na Figura 3.2, os átomos de oxigênio apical do tetraedro de silício se invertem periodicamente a cada duas cadeias de tetraedros. Esta inversão e a união dos átomos de oxigênio com as folhas octaédricas descontínuas levam a formação de microcanais que se estendem por toda direção longitudinal do cristal [29]–[31]. Os microcanais da palygorskita possuem abertura de $0,64 \times 0,37$ nm em temperatura ambiente e são normalmente preenchidos por moléculas de água e cátions passíveis de troca [30]–[32]. A abertura destes microcanais é compatível com o tamanho de algumas moléculas e íons de agentes antimicrobianos. Este fato permite com que o agente antimicrobiano possa ser adsorvido dentro destes canais além da superfície externa do argilomineral. O plano (100) da estrutura cristalina ortorrômbica da palygorskita está representada na Figura 3.3.

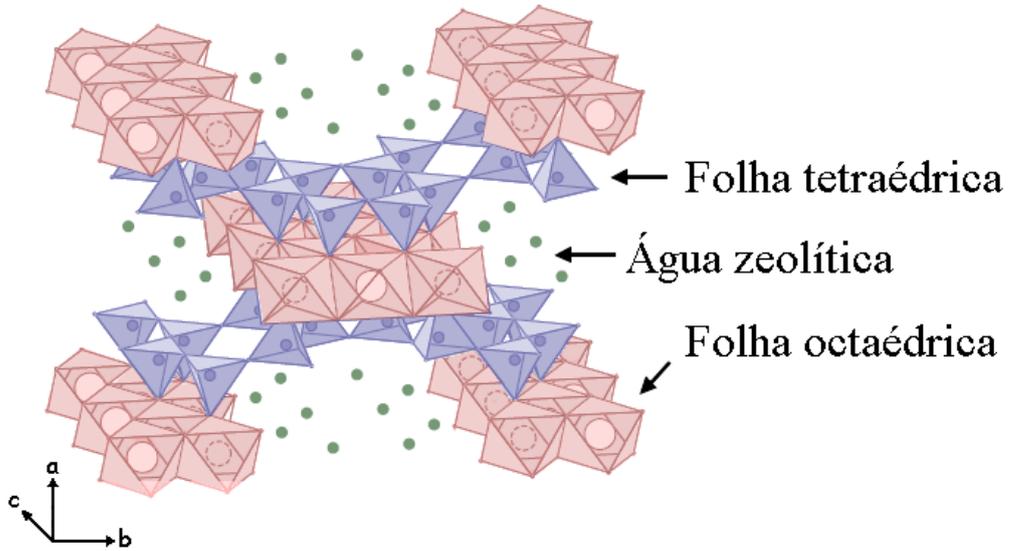


Figura 3.2 - Modelo poliédrico da estrutura cristalina da palygorskita ortorrômbica. Adaptada de [33].

É importante ressaltar que moléculas de água estão associadas à estrutura cristalina da palygorskita de diversas formas: adsorvida na superfície do argilomineral; hidroxilas presente no centro da folha octaédrica; moléculas de água coordenadas aos cátions Mg^{2+} expostos da folha octaédrica; e água zeolítica presente nos microcanais do argilomineral [31], [32].

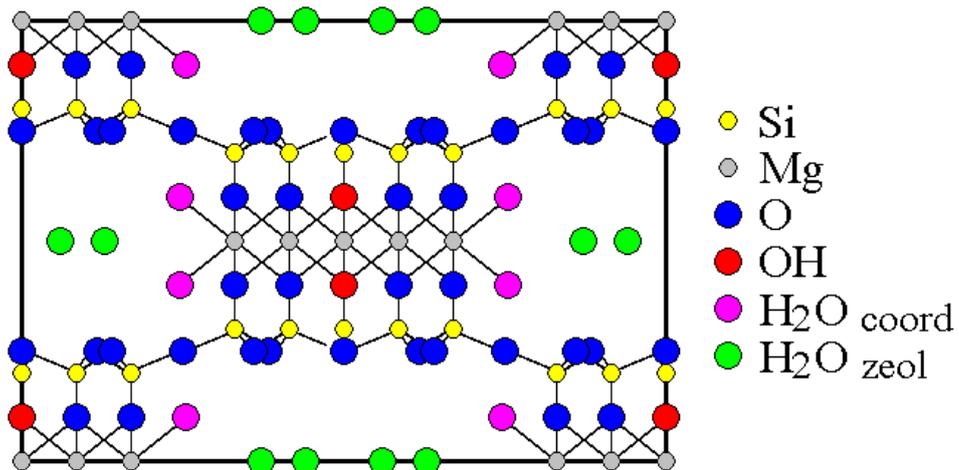


Figura 3.3 - Plano (001) da estrutura cristalina ortorrômbica da palygorskita. Modificada de [34].

A palygorskita forma aglomerados alongados com a união paralela de cristais. Isto bloqueia parte da área superficial do argilomineral e cria poros interfibrilares na região de união entre os cristais. Portanto, para aproveitar ao máximo a superfície da palygorskita, é necessário um procedimento de desaglomeração, como a sonicação.

A palygorskita é encontrada na natureza como mistura de duas fases: monoclinica e ortorrômbica. A estrutura monoclinica corresponde ao grupo espacial C2/m ou P21/a, com parâmetros de rede em torno de $a = 13,286 \text{ \AA}$, $b = 17,848 \text{ \AA}$ e $c = 5,242 \text{ \AA}$ e $\beta = 107,56^\circ$. A fase ortorrômbica apresenta grupo espacial Pbnm e parâmetros de rede por volta de $a = 12,65 \text{ \AA}$, $b = 17,9 \text{ \AA}$ e $c = 5,26 \text{ \AA}$. Existe uma grande incerteza estrutural da palygorskita na literatura devido às composições ligeiramente distintas [28], [29], [35].

A combinação de microcanais na estrutura cristalina, morfologia fibrilar e granulometria fina conferem uma alta área específica para a palygorskita. O argilomineral da região de Guadalupe – PI, por exemplo, possui fibras de 0,3 a 1,0 μm de comprimento e área específica de 113 m^2/g [32].

A palygorskita é utilizada em diversas áreas da indústria, por exemplo, como encapsulante de fármacos, fertilizantes e defensivos agrícolas devido a sua elevada capacidade de adsorção e granulometria fina [20], [23], [27]. Sua capacidade de adsorção também permite seu uso como descorante de óleos vegetais [36], minerais e animais, absorvente de óleos e graxas, absorvente de dejetos de animais domésticos [20], [23] e purificação de águas domésticas e industriais [22], [23].

A palygorskita quando misturada em baixa concentração em água forma uma suspensão tixotrópica devido a formação de uma rede emaranhada de partículas. A viscosidade da suspensão pode ser controlada por meio do teor de argilomineral, agitação e pH [37].

As propriedades tixotrópicas de suspensões de palygorskita são exploradas em produtos como tintas. A morfologia fibrilar do argilomineral também permite o seu uso como agente de reforço de plásticos [23], [27]. Além disso, a palygorskita tem sido usada na composição de fluidos de perfuração de poços de petróleo em águas salinas, pois o argilomineral não flocula na presença

de sais dissolvidos na água, o que resulta na manutenção de suas propriedades tixotrópicas necessárias para a aplicação [20], [22], [23].

3.1.3 Argilas em processos de adsorção

A modificação das argilas é comumente empregada para se obter materiais com propriedades físicas e químicas mais adequadas para as diversas aplicações [27]. Existem vários métodos de modificação de argilas, destacando-se principalmente a ativação ácida, a organofilização, a pilarização e as adsorções física e química [38].

A adsorção é o fenômeno caracterizado pela tendência de íons ou moléculas (adsorbato) de serem atraídos pelos átomos da superfície de um sólido (adsorvente), acumulando-se sobre a mesma por meio de interações físicas ou químicas. A força motriz da adsorção é a diminuição da energia livre de superfície do sólido, em que os átomos presentes na superfície podem não estar ligados com o número de vizinhos necessários para o equilíbrio.

A adsorção física é resultado de ligações de van der Waals ou forças eletrostáticas entre as moléculas do adsorbato e os átomos da superfície do adsorvente, desta forma, os íons ou moléculas encontram-se fracamente ligados à superfície. Por outro lado, a adsorção química envolve interações químicas entre o adsorbato e a superfície, havendo, portanto, uma interação forte entre os dois constituintes. A cinética e o equilíbrio deste fenômeno pode ser estudado por meio de modelos matemáticos, muitas vezes baseados em conceitos físicos, que melhor descrevem os dados experimentais.

O teor de íons ou moléculas adsorvido pelo adsorvente, q_t (mg g⁻¹), pode ser calculado pela Equação (3.1), onde m (g) é a massa de adsorvente; V (L) o volume de solução; e C_i e C_f (mg L⁻¹) são as concentrações de adsorbato em solução antes e após a adsorção, respectivamente.

$$q_t = \frac{(C_i - C_f) V}{m} \quad (3.1)$$

Os modelos mais utilizados para o estudo cinético de adsorção são os modelos de pseudo-primeira ordem (PPO), pseudo-segunda ordem (PSO) e de difusão intrapartícula (DI).

De acordo com Lagergren, a reação de pseudo-primeira ordem é usada para descrever a adsorção de adsorbato de uma fase líquida [39], [40]. A taxa de reação de pseudo-primeira ordem é baseada na capacidade de adsorção de sólidos, que representa a massa de adsorbato por unidade de massa de adsorvente. Sua forma linear está mostrada na Equação (3.2) [40], q_e (mg g⁻¹) é a concentração de íons no equilíbrio após o tempo de saturação; t (min) é o tempo de contato da amostra com a solução; e k_{1p} (min⁻¹) é a constante de velocidade ou taxa de reação do modelo de PPO.

$$\log(q_e - q_t) = -\frac{k_{1p}}{2,303}t + \log(q_e) \quad (3.2)$$

A reação de pseudo-segunda ordem descreve uma reação de adsorção que relaciona a capacidade de adsorção à taxa de reação e pode ser descrita de forma linear pela Equação (3.3) [39], [41], onde k_{2p} (g mg⁻¹ min⁻¹) é a constante de velocidade ou taxa de reação do modelo de PSO.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{q_e}t + \frac{1}{k_{2p} q_e^2} \quad (3.3)$$

O modelo de difusão intrapartícula pode ser usado para prever um processo de adsorção que ocorre em um adsorvente poroso [42]. O processo de difusão é tipicamente a etapa limitadora da taxa no processo de adsorção. Este modelo é expresso linearmente pela Equação (3.4) [42], onde k_{id} (mg g⁻¹ min^{0,5}) é a constante de velocidade ou taxa de difusão intrapartícula; e C (mg g⁻¹) é o intercepto e é frequentemente relacionado à espessura da camada limite.

$$q_t = k_{id}\sqrt{t} + C \quad (3.4)$$

As isotermas de adsorção empregadas para representar os dados experimentais foram de Langmuir, Equação (3.5), e de Freundlich, Equação (3.6). C_e (mg L^{-1}) é a concentração da solução de nitrato de prata em equilíbrio; k_l (L mg^{-1}) é a constante de Langmuir relacionada a energia de adsorção; k_f (mg g^{-1}) é a constante de Freundlich relacionada a capacidade de adsorção; e n é um parâmetro empírico.

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_0 k_l} + \frac{1}{q_0} C_e \quad (3.5)$$

$$\log(q_e) = \log(k_f) + \frac{1}{n} \log(C_e) \quad (3.6)$$

3.2 AMIDO

O amido é um dos polissacarídeos de maior potencial para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis de fonte renovável [43]. Além da sua alta disponibilidade comercial, o amido apresenta baixo custo em relação a outros tipos de polissacarídeos [15], [44]. Tais características tornam esse polissacarídeo um material de grande interesse para o setor de embalagens [15].

O amido é um polímero semicristalino biossintetizado e estocado por plantas em forma de grânulos porosos de tamanho entre 2 e 100 μm [45], [46]. Tais grânulos são compostos principalmente por amilose e amilopectina, além de pequenas quantidades de proteínas, lipídios e outros componentes. O amido nativo possui teores de amilopectina entre 72 e 82% e de amilose de 18 e 28%, porém esses valores dependem da origem vegetal [15], [45], [46]. A Figura 3.4 mostra a estrutura química dos principais constituintes do amido: amilose e amilopectina.

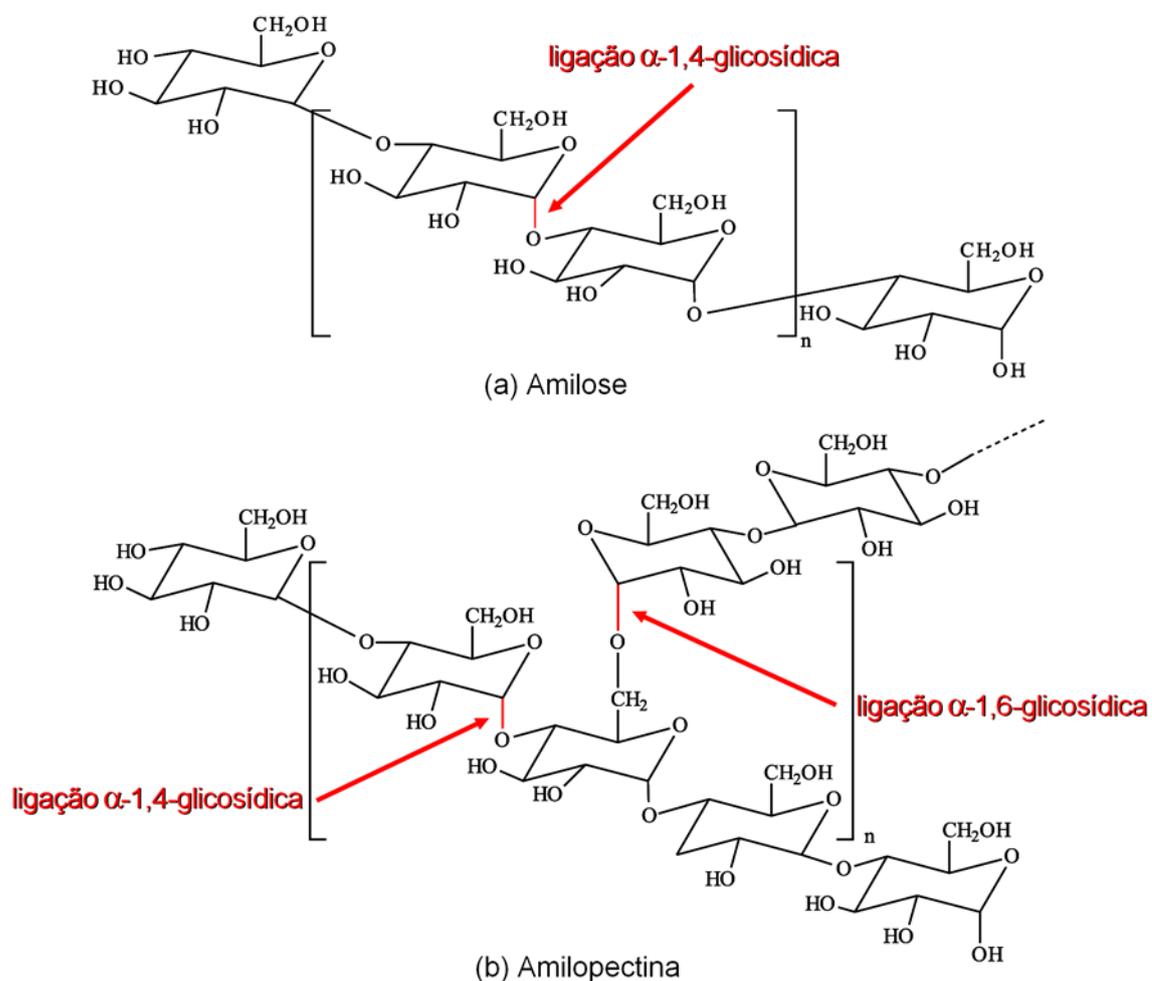


Figura 3.4 - Estruturas químicas da (a) amilose; e (b) amilopectina. Adaptado de [15].

A amilose é um polímero essencialmente linear constituído de unidades de repetição D-glicopiranoose (glicose) unidas por ligações glicosídicas α entre os carbonos 1 e 4, também representadas como ligações α -1,4-glicosídicas. A amilopectina, por sua vez, é um polímero de estrutura semelhante à amilose, com pequenos segmentos de cadeia de mesma unidade de repetição unidas por ligações α -1,4-glicosídicas e ramificados por ligações α -1,6-glicosídicas [15], [44], [45], como pode ser observado na Figura 3.4. Embora tenham semelhança estrutural, a massa molar da amilose é menor, entre 10^4 e 10^5 g/mol, se comparada com a da amilopectina, a qual atinge valores entre 10^7 e 10^9 g/mol [15].

As características dos grânulos de amido, como tamanho, forma e composição, são específicas de cada espécie vegetal. Uma das principais variáveis que afetam as propriedades do amido é a fração de amilose/amilopectina, devido às diferenças estruturais destes dois constituintes [43], [44]. Dentre as fontes comerciais mais importantes de amido, destacam-se o milho, a mandioca e o trigo [44].

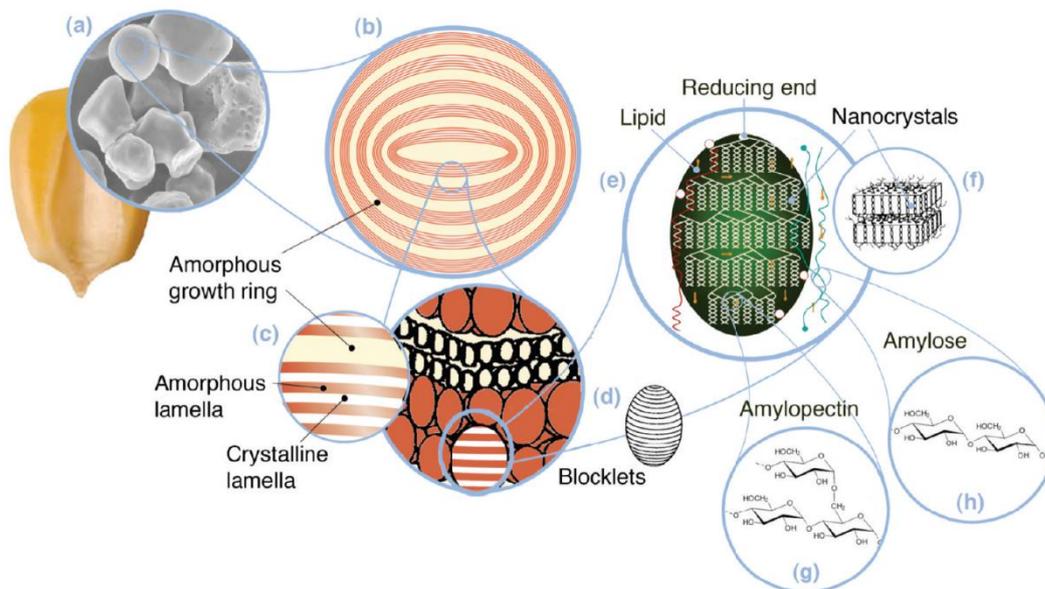


Figura 3.5 - Estrutura de um grânulo de amido. (a) os grânulos de amido de um grão de milho; (b) anéis de crescimento amorfos e semicristalinos; (c) lamelas amorfas e semicristalinas dos anéis; (d) representação de um *blocklet*; (e - f) estrutura cristalina do *blocklet*; e estrutura química da (g) amilopectina; e (h) amilose [45].

Os grãos de amido são formados por anéis de crescimento, onde se encontram lamelas amorfas e semicristalinas intercaladas. Estas lamelas estão localizadas dentro de uma estrutura oval denominada *blocklet*, como pode ser visto na Figura 3.5. As regiões semicristalinas são compostas por estruturas helicoidais duplas formadas, principalmente, pela parte linear da amilopectina e amilose, enquanto que as regiões amorfas são compostas, principalmente pelos pontos de ramificação da amilopectina e um pouco de amilose [44], [45], [47].

Esta microestrutura resulta em um grau de cristalinidade para o amido que varia de 15 a 45% dependendo da planta [45], [46]. Devido a alternância das regiões cristalinas e amorfas, os grânulos de amido apresentam o fenômeno de birrefringência quando observados em microscópio óptico de luz polarizada [45], [48].

O amido nativo pode ser classificado em três grupos de acordo com sua estrutura cristalina: amido de cereais ou tipo A, com estrutura monoclinica, altamente empacotada; amido de tubérculos ou tipo B, de estrutura hexagonal, menos empacotada; e amido de vagens ou tipo C, uma mistura do tipo A e B [15], [45], [49]. A estrutura cristalina do amido pode ser identificada pela técnica de difração de raios-X (DRX) [15].

3.2.1 Gelificação e retrogradação do amido

A gelificação, também conhecida como gelatinização, do amido é o fenômeno caracterizado pela transformação do amido granular em uma pasta viscoelástica, a partir da quebra das ligações intermoleculares entre a amilose e a amilopectina na presença de água, aquecimento e cisalhamento [46], [48]. A difusão de água para o interior do grânulo de amido é facilitada pela presença de poros na superfície do grânulo [45]. Para que o processo de gelatinização ocorra em condições de baixa taxa de cisalhamento, é necessário a adição de grande quantidade de água, superior a 70% de massa, e aquecimento, suficiente para alcançar a temperatura de gelificação do polímero [48].

Os grânulos de amido são destruídos em três etapas. Primeiramente ocorre o inchamento dos grânulos por causa da absorção de água nas regiões amorfas. Em seguida, devido a aplicação de calor, as lamelas semicristalinas se tornam mais acessíveis à difusão das moléculas de água, o que resulta na ruptura das duplas-hélices. Por fim, ocorre a solubilização das cadeias de amilose e amilopectina. Neste momento, as mudanças nas propriedades dos grânulos de amido são irreversíveis [46], [48], [50], [51].

O fenômeno de gelificação é influenciado por diversos fatores, tais como quantidade de água presente, pH da dispersão, e concentração de sal, açúcar,

gordura e proteína. Além disso, a quantidade de defeitos presentes no grânulo também influencia a gelificação, sendo que grânulos danificados gelificam mais facilmente [48], [52]. Uma vez gelificado, o amido pode ser utilizado como géis ou soluções, os quais podem ainda ser utilizados na produção de filmes biodegradáveis.

O amido gelificado, com a ação do tempo, sofre um fenômeno conhecido como retrogradação – as moléculas de amilose e amilopectina tendem a se recristalizar. A Figura 3.6 esquematiza a estrutura do amido durante os fenômenos de gelificação e retrogradação.

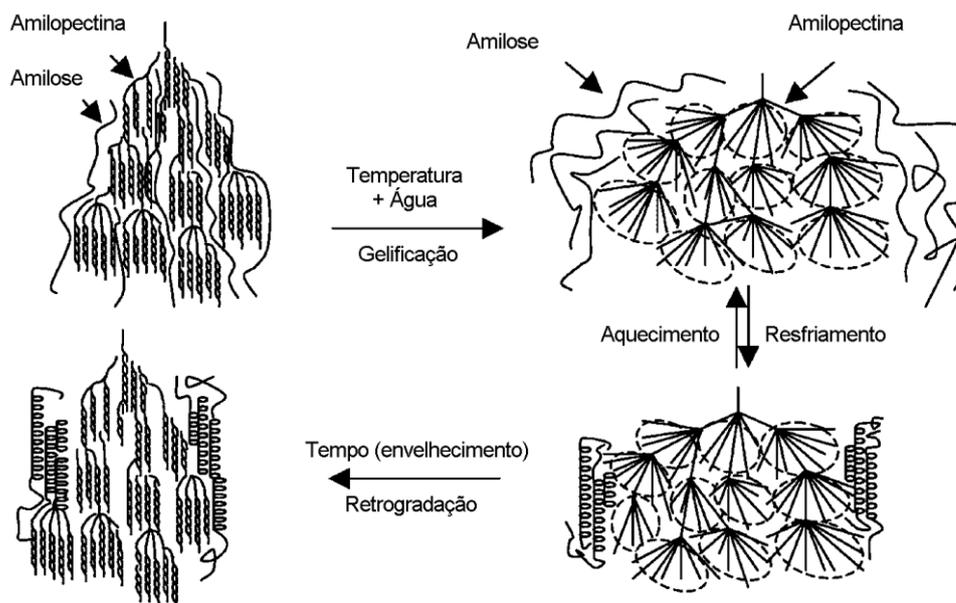


Figura 3.6 - Representação da gelificação (imagem superior); e retrogradação do amido (imagem inferior). Adaptado de [53].

A recristalização causa a fragilização e enrijecimento do amido com o tempo [15], [44], [50], [51]. A retrogradação ocorre mais rapidamente quanto maior o teor de amilose [50]. Desta forma, filmes de amido são muitas vezes empregados em aplicações de baixa sollicitação mecânica e curto tempo de aplicação, como embalagem de alimentos [15], [44], [50], [51].

3.2.2 Plastificação do amido

Os polissacarídeos quando processados, de maneira geral, formam materiais frágeis e de difícil manuseio. Para se contornar esta limitação, utilizam-se plastificantes, como água, glicerol e sorbitol, com a finalidade de melhorar a processabilidade do amido, como também para balancear as propriedades físicas do produto final [46]. Os plastificantes são substâncias não voláteis de baixa massa molar empregados frequentemente como aditivos na indústria de polímeros [54]. O seu uso em materiais poliméricos causa um grande efeito nas propriedades do material, dentre os quais se destacam a redução da temperatura de transição vítrea do polímero e redução da viscosidade do polímero fundido, devido ao aumento da flexibilidade das cadeias poliméricas. Além disso, quando adicionado ao amido, o plastificante tem a capacidade de reduzir o efeito da retrogradação [46], [54]. A estrutura química do glicerol e do sorbitol se encontram na Figura 3.7.

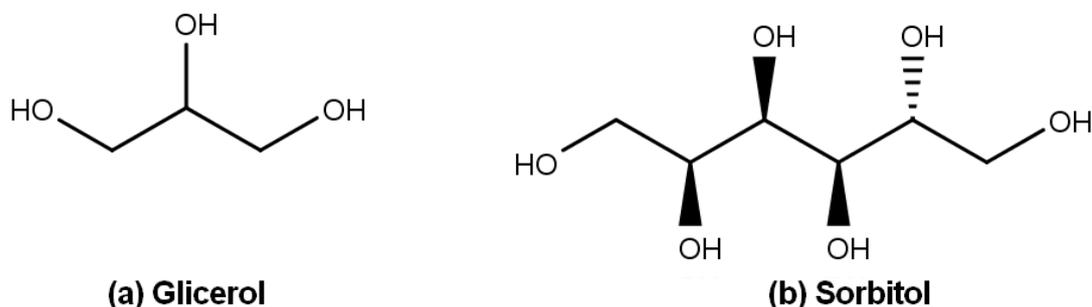


Figura 3.7 - Estrutura química do (a) glicerol e do (b) sorbitol.

Tanto o glicerol [15], [45], [46], [48] quanto o sorbitol [45], [46] são plastificantes comumente utilizados no processamento do amido, pois facilitam seu fluxo quando conformado, além de reduzir a fragilidade do filme seco e possíveis efeitos de retrogradação. Portanto, os plastificantes são fundamentais no processamento do amido, pois o seu uso resulta em melhor processabilidade e produtos de maior qualidade [46].

3.3 AGENTES ANTIMICROBIANOS

Agentes antimicrobianos são substâncias capazes de retardar ou inibir o crescimento micro-organismos [3], [55]. Existem diversas substâncias com propriedades antimicrobianas comprovadas, como íons metálicos [1], [56], ácido sórbico [9], [57], sorbato de potássio [57], enzimas [1], [57], [58], extratos de especiarias [55], óleos essenciais de plantas [1], [59], entre outros [1], [3], [58]. Essas substâncias estão sendo recentemente empregadas na fabricação de embalagens ativas, pois o seu uso pode estender a vida-de-prateleira de produtos devido a sua atividade antimicrobiana [1], [56], [57].

Um agente antimicrobiano muito empregado é o íon de prata (Ag^+), pois sua atividade antimicrobiana cobre uma ampla gama de patógenos de origem alimentar. Seu sucesso é decorrente da capacidade de serem absorvidos pelas células microbianas e de interferirem na atividade enzimática das mesmas, causando a morte do micro-organismo [1], [57].

3.4 EMBALAGENS ATIVAS E INTELIGENTES

Ocorreu um grande desenvolvimento das embalagens de alimentos nos últimos anos por causa do aumento da demanda por produtos menos processados, de ótima qualidade, seguro para o consumo e com longa vida-de-prateleira [3], [12], [60]–[62]. De forma semelhante, as embalagens devem ser inertes, não tóxicas e resistentes o suficiente para suportar tensões mecânicas, além de atuarem como barreira contra vapor d'água, oxigênio e micro-organismos [60].

Questões ambientais também são fatores essenciais no desenvolvimento desta tecnologia [60]–[62]. Polímeros naturais biodegradáveis, como amido e quitosana [62], estão sendo empregados na fabricação de materiais para embalagens alimentícias, pois são menos nocivos ao meio ambiente em condições de descarte inadequado [60], [62].

Para atender estas necessidades, foram desenvolvidas as embalagens ativas e inteligentes. Embalagens ativas são aquelas que possuem adição de

compostos químicos em sua estrutura ou em sua atmosfera interna a fim de aumentar o desempenho do sistema de proteção da embalagem, enquanto que embalagens inteligentes possuem indicadores internos ou externos que monitoram e fornecem informações sobre a qualidade do produto [2], [12], [60], [61].

Existem diversas formas de se obter uma embalagem ativa, as quais são classificadas em três grupos: absorvedores, emissores e outros sistemas. Independentemente do tipo de estratégia empregada, o princípio do funcionamento da embalagem ativa pode estar no próprio material da embalagem ou ainda em sachês ou revestimentos adicionados ao produto [3]. A Figura 3.8 mostra a divisão das embalagens ativas e alguns exemplos.

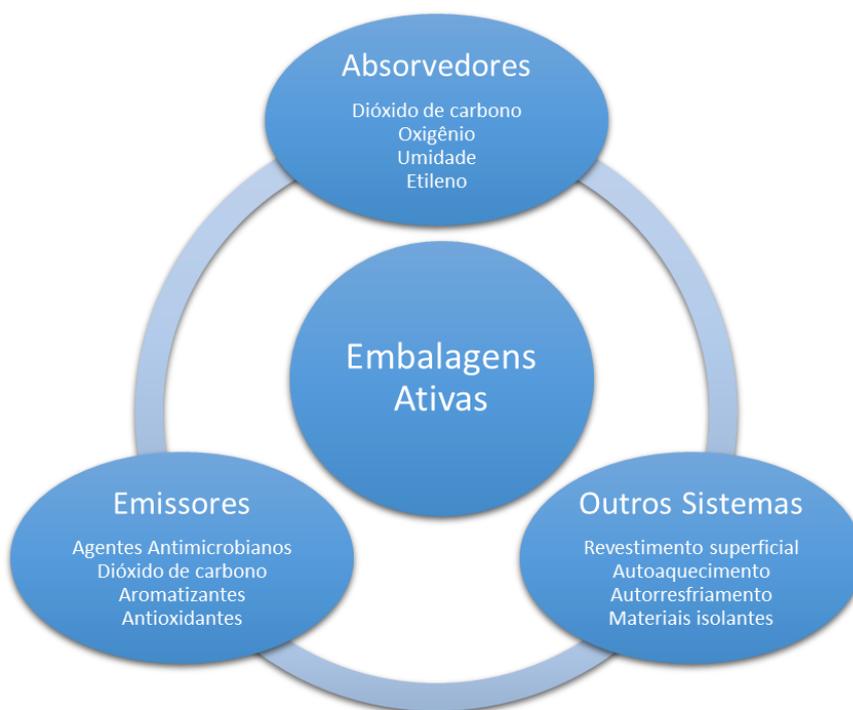


Figura 3.8 - Tipos de embalagens ativas e alguns exemplos de sistemas.

Os sistemas de absorção têm como função o controle da atmosfera dentro da embalagem do alimento. Para isso são empregados filmes ou sachês que absorvem gases e vapores que contribuem para o desenvolvimento de micro-organismos no alimento. Esta tecnologia engloba uma gama de sistemas,

sendo de uso comercial os absorvedores de oxigênio, dióxido de carbono e umidade. [3], [61].

Ao contrário dos absorvedores, os sistemas de emissão consistem na liberação gradativa de substâncias na atmosfera interna da embalagem. Exemplos são os sachês e filmes emissores que podem liberar várias substâncias na embalagem do produto, como dióxido de carbono, dióxido de enxofre, etanol, aromatizantes, antioxidantes e agentes antimicrobianos [3], [61].

3.5 OBTENÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS

Filmes poliméricos são amplamente utilizados na fabricação de embalagens alimentícias. Esses filmes podem ser produzidos de diversas formas, sendo a mais empregada industrialmente a extrusão. O processo de extrusão envolve a fusão do polímero pelo aquecimento térmico e cisalhamento e o bombeamento do fundido contra uma matriz. Para filmes, a abertura da matriz pode ser planar para a fabricação de filmes ou anelar para a fabricação de filmes tubulares [63].

Outra forma de se obter um filme polimérico é via *casting* de solução. De maneira geral, a produção de filmes por solução consiste em espalhar uma solução polimérica em uma superfície plana e evaporar o solvente da solução, resultando na formação de uma película [64]. A produção de filmes via *casting* de solução pode ocorrer de forma contínua, pelo método de *casting* contínuo, ou intermitente, pelo processo de *casting* de bancada, ou convencional [64]–[66].

O processo de *casting* contínuo se inicia com a preparação da solução filmogênica, a qual envolve o polímero desejado, solvente e plastificantes adequados para tal polímero, além de aditivos ou cargas de interesse. O processo de mistura da solução ou suspensão pode causar o surgimento de bolhas, as quais podem ser evitadas por sistemas de mistura especiais ou podem ser retiradas por meio de um sistema de vácuo ou centrifugação [66], [67]. Uma vez preparada, a solução filmogênica é vazada sobre um substrato inerte em movimento, o qual transporta o fluido viscoso contra uma faca. Nesta etapa, a espessura do filme é controlada pelo espaço entre a ponta da faca e o

substrato. O filme moldado pela faca é então submetido a um processo de secagem para remover o solvente [16], [66], [67].

A secagem geralmente se inicia com um preaquecimento por meio de radiação infravermelha, seguido de aquecimento térmico em um ou mais fornos. O processo de secagem é acompanhado de um sistema de exaustão para a retirada de voláteis. Após a secagem total, o filme polimérico é destacado do substrato, obtendo-se um filme do polímero com os aditivos adicionados [16], [66], [67].

Uma preocupação no *casting* contínuo de polímeros é o uso de solventes orgânicos na composição da solução ou suspensão que pode gerar sérios problemas para a saúde humana e meio ambiente [68]. É importante salientar que o processamento de amido gelificado por *casting* contínuo é realizado normalmente com o uso de água como solvente. A Figura 3.9 esquematiza um equipamento de *casting* contínuo.

Uma forma alternativa de se produzir filmes é o *casting* não contínuo, também conhecido como *casting* convencional ou *bench casting* (*casting* de bancada). O *casting* não contínuo consiste no espalhamento e secagem de uma solução polimérica em uma superfície não móvel [65]. O *casting* não contínuo tem sido amplamente utilizado em pesquisas de laboratório, uma vez que possibilita estudos rápidos de composição de filmes poliméricos. Porém ela é intermitente, limitada a baixíssima produção, e demanda longos tempos de secagem se a água é utilizada como solvente para o polímero.

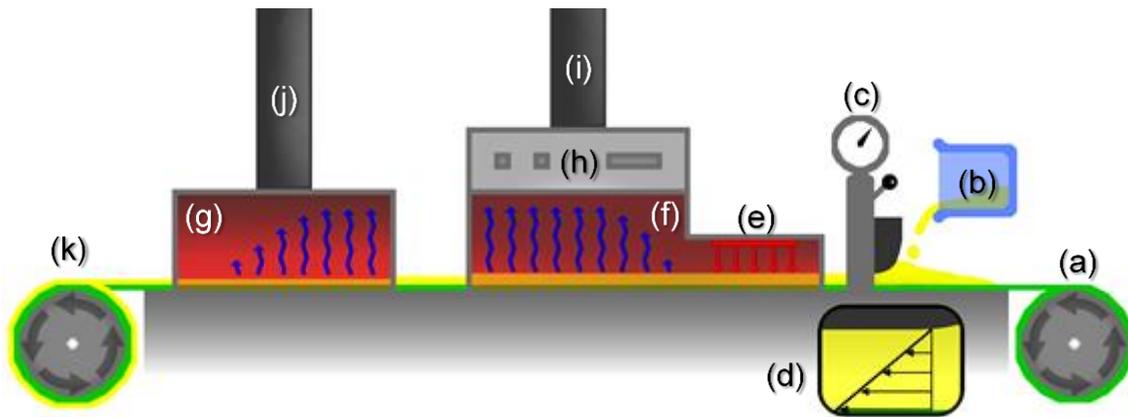


Figura 3.9 - Diagrama de um equipamento de *casting* contínuo de filmes poliméricos. (a) rolo inicial com o substrato; (b) solução polimérica; (c) dispositivo de laminação; (d) perfil de velocidade da solução; (e) pré-aquecimento por meio da radiação infravermelha; (f) primeiro forno de secagem; (g) segundo forno de secagem; (h) controles do equipamento; (i) e (j) sistemas de exaustão dos fornos; e (k) rolo de bobinamento.

3.6 COMPÓSITOS DE MATRIZ POLIMÉRICA

Um composto é um material formado pela combinação racional de dois ou mais materiais imiscíveis entre si. Em geral, as fases de um composto são classificadas como matriz e fase dispersa. Matriz é o componente em maior quantidade volumétrica responsável por envolver a fase dispersa, que por sua vez está presente em menor quantidade. A ideia de unir matriz e fase dispersa é obter um material com níveis de propriedades que não seriam facilmente alcançadas pelos componentes de partida em estado puro [69]–[71].

Os compostos poliméricos são compostos onde a matriz é um polímero enquanto a fase dispersa pode ser uma carga de enchimento ou um agente de reforço, seja orgânico ou inorgânico. Os compostos poliméricos têm recebido grande destaque na indústria nas últimas décadas, o que está relacionado a combinação da baixa densidade e moldabilidade do polímero com as propriedades de interesse do agente de reforço. De maneira geral, são adicionados reforços que atuam aumentando a resistência mecânica do

compósito; entretanto, é possível adicionar reforços que produzam outros efeitos no compósito final, por exemplo a modificação de propriedades térmicas e elétricas do polímero [69], [70].

Os reforços podem apresentar diversas geometrias, sendo mais utilizadas as partículas e fibras. Estes componentes podem ser incorporados na matriz de forma aleatória ou orientada em uma ou mais direções. As propriedades dos compósitos estão intimamente relacionadas à natureza, concentração, tamanho e forma dos reforços, assim como sua adesão, distribuição e orientação na matriz polimérica [69], [70].

3.7 NANOCOMPÓSITOS POLIMÉRICOS

Nanocompósitos poliméricos são uma classe de materiais compósitos onde pelo menos uma fase dispersa possui uma ou mais de suas dimensões na escala nanométrica, abaixo de 100 nm [72]. Exemplos de nanocompósitos são aqueles em que nanopartículas são adicionadas a uma matriz polimérica. A adição de pequenas quantidades de nanopartículas, usualmente entre 0,5 e 5%, pode levar a uma melhoria acentuada das propriedades físicas do compósito polimérico [69]. Este fenômeno está associado a maior área superficial específica dos reforços quando o tamanho do reforço é reduzido a escala nanométrica. A maior área específica resulta em uma maior área interfacial entre a matriz e o reforço, promovendo maior interação entre as fases [69].

O conceito de nanocompósito polimérico pode ser utilizado para modificar as propriedades mecânicas e de barreira de polímeros puros com pouca adição de reforço. Estas propriedades são essenciais para um excelente desempenho de filmes para embalagens alimentícias, por exemplo [57], [60], [73]. Neste contexto, sólidos microfibrosos, como a palygorskita, representam uma classe de nanopartículas unidimensionais com grande potencial para o desenvolvimento de nanocompósitos.

4 REVISÃO DA LITERATURA

4.1 ADSORÇÃO DE ÍONS METÁLICOS EM PALYGORSKITA

Devido a sua grande área específica e alta capacidade de troca iônica, a palygorskita é um argilomineral promissor na área de adsorção de íons metálicos [74], [75]. Oliveira et al. (2013) [76] estudaram o equilíbrio e a cinética de adsorção de cátions bivalentes de cobre (Cu^{2+}), níquel (Ni^{2+}) e cobalto (Co^{2+}) em amostras de palygorskita da região de Guadalupe por meio de troca iônica. Foi observado que o processo de adsorção é fortemente influenciado pelo tempo de contato, concentração de íons metálicos, temperatura e pH da solução. Os pesquisadores ressaltaram que o modelo de adsorção de Langmuir foi o que melhor se ajustou aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção para todos os íons estudados. Sob temperatura e pH constantes, a quantidade de íons metálicos adsorvidos aumenta com o tempo de exposição, e gradualmente se estabiliza a partir de 10 horas de tempo de contato. Com 24 horas, adsorção se manteve praticamente nula e a concentração de íons na solução se manteve constante. Foi observado também que a adsorção dos íons metálicos na palygorskita é uma reação exotérmica espontânea favorecida em temperaturas mais elevadas.

A adsorção de cátions em palygorskita pode ocorrer por dois mecanismos: (a) formação de um complexo de esfera externa pela interação eletrostática entre os cátions metálicos e a carga permanente negativa da palygorskita; e (b) formação de um complexo de esfera interna por meio da coordenação dos íons metálicos com os grupos OH terminais do argilomineral.

Os argilominerais possuem uma superfície carregada positiva ou negativamente dependendo do pH. Oliveira e colaboradores (2013) [76] avaliaram a adsorção dos íons metálicos em palygorskita em função do pH, para valores abaixo de 6. Em pH ácido, a superfície da palygorskita se torna carregada negativamente, atraindo os cátions metálicos; entretanto, essa adsorção é drasticamente reduzida devido à alta concentração de íons hidrônio (H_3O^+) que competem com os cátions metálicos pelos sítios de

adsorção. Com o aumento do pH, a concentração de íons hidroxônio diminui e a adsorção de íons metálicos aumenta. Para pH acima de 8, foi observado a precipitação de hidróxidos metálicos. Desta forma, os pesquisadores concluíram que a palygorskita é um excelente adsorvente de íons de metais pesados em pH próximo ao neutro.

Resultados similares foram encontrados por Novo et al. (2017) [77] para os cátions bivalentes chumbo (Pb^{2+}) e cádmio (Cd^{2+}). O modelo de Langmuir foi novamente o que melhor se adequou aos dados experimentais de equilíbrio de adsorção. Assim, os autores sugeriram que o processo de adsorção ocorre de forma reversível e em monocamada. Foi observado também que a energia livre de Gibbs da reação de adsorção dos íons metálicos com a palygorskita é negativa, o que indica uma reação espontânea. Por fim, os pesquisadores também notaram, com ensaios de dessorção, que a palygorskita teve uma alta retenção dos íons metálicos.

4.2 AÇÃO ANTIMICROBIANA DE PALYGORSKITA/PRATA

Os íons de prata possuem elevada ação antimicrobiana comprovada contra diversos tipos de micro-organismos [8], [57], [73], [78]. As argilas são excelentes portadores de íons metálicos devido a sua alta capacidade de troca iônica e alta área específica [74], além de reduzir a eliminação dos íons devido as interações eletrostáticas fracas com as cargas da argila [8]. Dessa forma, é possível combinar a propriedade antimicrobiana dos íons de prata com as vantagens de se produzir nanocompósitos utilizando a palygorskita como agente de reforço.

Zhao e colaboradores (2006) [78] produziram, caracterizaram e avaliaram as propriedades antibacterianas dos íons de Ag^+ e Cu^{2+} adsorvidos em palygorskita da região de Mingguang – China. A técnica empregada pelo grupo de pesquisadores para se adsorver íons de prata e cobre no argilomineral foi a troca iônica por via líquida, utilizando solução de nitrato de prata ($AgNO_3$) e nitrato de cobre ($Cu(NO_3)_2$). A adsorção foi satisfatória, obtendo-se um teor de 0,6% (m/m) de íons de prata e 0,57% (m/m) de íons de cobre na palygorskita.

A técnica de difração de raios-X foi empregada para se caracterizar as amostras de palygorskita pura e modificada com tais íons. Os autores identificaram picos de difração referentes a quartzo e montmorillonita e novos picos referentes às adições de íons metálicos, em específico óxido de prata e óxido de cobre. Com a técnica de espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), foram identificadas novas bandas de absorção em 1380 cm^{-1} e 1460 cm^{-1} nas amostras de palygorskita após a adsorção dos íons, o que não ocorreu nas amostras sem modificação. Os autores sugeriram que o surgimento desses novos picos e bandas foi causado pela adsorção dos agentes antimicrobianos no argilomineral. Desta forma, as técnicas de FTIR e DRX podem ser utilizadas para se identificar qualitativamente o sucesso da modificação da palygorskita com íons de prata.

Os pesquisadores também observaram que as amostras de palygorskita não tiveram ação antimicrobiana contra as bactérias *Escherichia coli* (*E. coli*) e *Staphylococcus aureus* (*S. aureus*). Por outro lado, as amostras modificadas com íons de prata destruíram por completo os micro-organismos em 6 horas para *E. coli* e 12 horas para *S. aureus*. Foi observado o dobro de tempo necessário para a eliminação de ambas as bactérias para as amostras de palygorskita modificadas com íons de cobre, evidenciando assim a eficiência da prata como agente antimicrobiano, mesmo quando adsorvida na palygorskita [78].

O tempo de contato para a total eliminação das bactérias está relacionada às diferenças estruturais das mesmas – a parede celular da espécie *S. aureus* é mais espessa que a parede celular da *E. coli*. Esta diferença estrutural dificulta o acesso dos íons metálicos no interior do micro-organismo, necessitando-se assim de um tempo de exposição maior para se destruir totalmente o mesmo número de bactéria *S. aureus* em comparação à *E. coli*.

Dong et al. (2005) [79] encontraram resultados semelhantes aos citados acima a partir do estudo da capacidade antimicrobiana de materiais porosos naturais. Foram estudados os íons prata (Ag^+), cobre (Cu^{2+}) e zinco (Zn^{2+}) adsorvidos por vários métodos em mordenita e zeólita, além dos argilominerais montmorillonita, sepiolita e palygorskita. Os autores constataram que a adsorção

de íons de prata ocorreu de forma mais eficiente pela metodologia de troca iônica por via líquida. Além disso, todos os íons metálicos apresentaram excelente atividade antimicrobiana contra *E. coli* e *S. aureus*, destruindo uma porcentagem superior a 99,9% das bactérias com o contato de 90 minutos a 37°C. Os íons de prata apresentaram os melhores resultados de ação antimicrobiana em comparação com os outros íons metálicos.

4.3 NANOCOMPÓSITOS DE AMIDO E PALYGORSKITA

Alcântara e colaboradores (2014) estudaram bionanocompósitos com matriz de polissacarídeo e reforço de argilomineral até 50% (m/m) [80]. Foram produzidos filmes por *casting* de bancada a partir de suspensões geradas da dispersão de sepiolita, originada da cidade de Vicálvaro – Espanha, e palygorskita, originada do estado do Piauí – Brasil, em soluções de amido, quitosana e alginato.

As suspensões de polissacarídeos e argilominerais foram caracterizadas pela técnica de viscosimetria, a qual identificou que as suspensões apresentaram um aumento linear de viscosidade com o aumento de teor de argilomineral. Ristolainen et al. (2006) [81] e Unalan et al. (2014) [82] sugeriram que este aumento na viscosidade está relacionado com ligações de hidrogênio entre grupos silanol (Si-OH) na superfície dos argilominerais e grupos hidroxila nos polissacarídeos. Esta interação entre matriz e reforço foi consolidada pela técnica de FTIR e pelo modo de refletância total atenuada (ATR). Os espectros de infravermelho destacaram o desaparecimento da banda de absorção em 3720 cm^{-1} , a qual representa o estiramento da ligação O-H dos grupos de silanol presentes na superfície externa do argilomineral.

Os autores [80] ainda realizaram ensaios mecânicos nos filmes bionanocompósitos com a finalidade de analisar a rigidez das amostras. Os filmes apresentaram módulo elástico crescente com o aumento da quantidade de argilomineral. Este aumento foi relacionado com a alta área específica e formato de agulha da sepiolita e palygorskita, aliadas a uma ótima adesão entre

esses constituintes e as matrizes de amido, quitosana e alginato, como comprovado pela viscosimetria e espectroscopia.

A absorção de água em filmes de polissacarídeo é indesejada devido a altíssima solubilidade destes materiais em meio aquoso. Por esse motivo, Alcântara e colaboradores (2014) [80] estudaram também a absorção de água de seus filmes por meio da imersão em água destilada em temperatura ambiente por 24 horas. Foi observado que os filmes puros se solubilizaram completamente antes do tempo total de imersão, enquanto que os nanocompósitos resistiram a solubilização. A quantidade de água absorvida diminuiu com o aumento do teor de argilomineral. Os autores sugerem que esse comportamento está relacionado com a interação entre o polissacarídeo e o argilomineral que reduz as hidroxilas disponíveis para a absorção de água. Desta forma, os filmes tiveram um aumento da resistência à água com a adição de argilomineral, o que é desejável para a aplicação destes materiais como embalagem alimentícia.

Com base na revisão da literatura apresentada, fica evidente o potencial de combinação de palygorskita modificada com prata com filmes biodegradáveis de amido para a produção de embalagens ativas. Assim, o uso do *casting* contínuo na produção destes nanocompósitos é inovador, uma vez que fornece uma solução que facilita a produção de filmes de amido com boa estética para uso em embalagens e possivelmente com maior resistência mecânica, além da função antimicrobiana conferida pela prata.

5 MATERIAIS E MÉTODOS

5.1 MATERIAIS

Neste trabalho foi utilizado o amido de milho (Amidex 3001) da empresa Ingredion. O Amidex 3001 é um amido de milho regular com teores de amilose e amilopectina de 28% e 72% (m/m), respectivamente. As amostras de palygorskita provenientes da região de Guadalupe – PiauÍ foram previamente beneficiadas e fornecidas pelo Centro de Tecnologia Mineral (CETEM). Glicerol foi utilizado como plastificante no processamento dos filmes. Nitrato de prata (99%, Sigma-Aldrich) foi empregado como precursor de íons de prata para a modificação da palygorskita. Toda a parte experimental deste trabalho foi realizada utilizando exclusivamente água ultrapura e descarbonatada ($\rho = 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$) obtida por um sistema Milli-Q (Barnstead Nanopure Diamond, Thermo Fisher Scientific Inc., Dubuque, IA, USA).

5.2 METODOLOGIA

A parte experimental deste trabalho foi dividida em duas etapas: preparação e caracterização da palygorskita modificada com íons Ag^+ ; e processamento e caracterização dos nanocompósitos amido/palygorskita- Ag^+ por *casting* de solução. A Figura 5.1 ilustra a metodologia expandida deste trabalho.

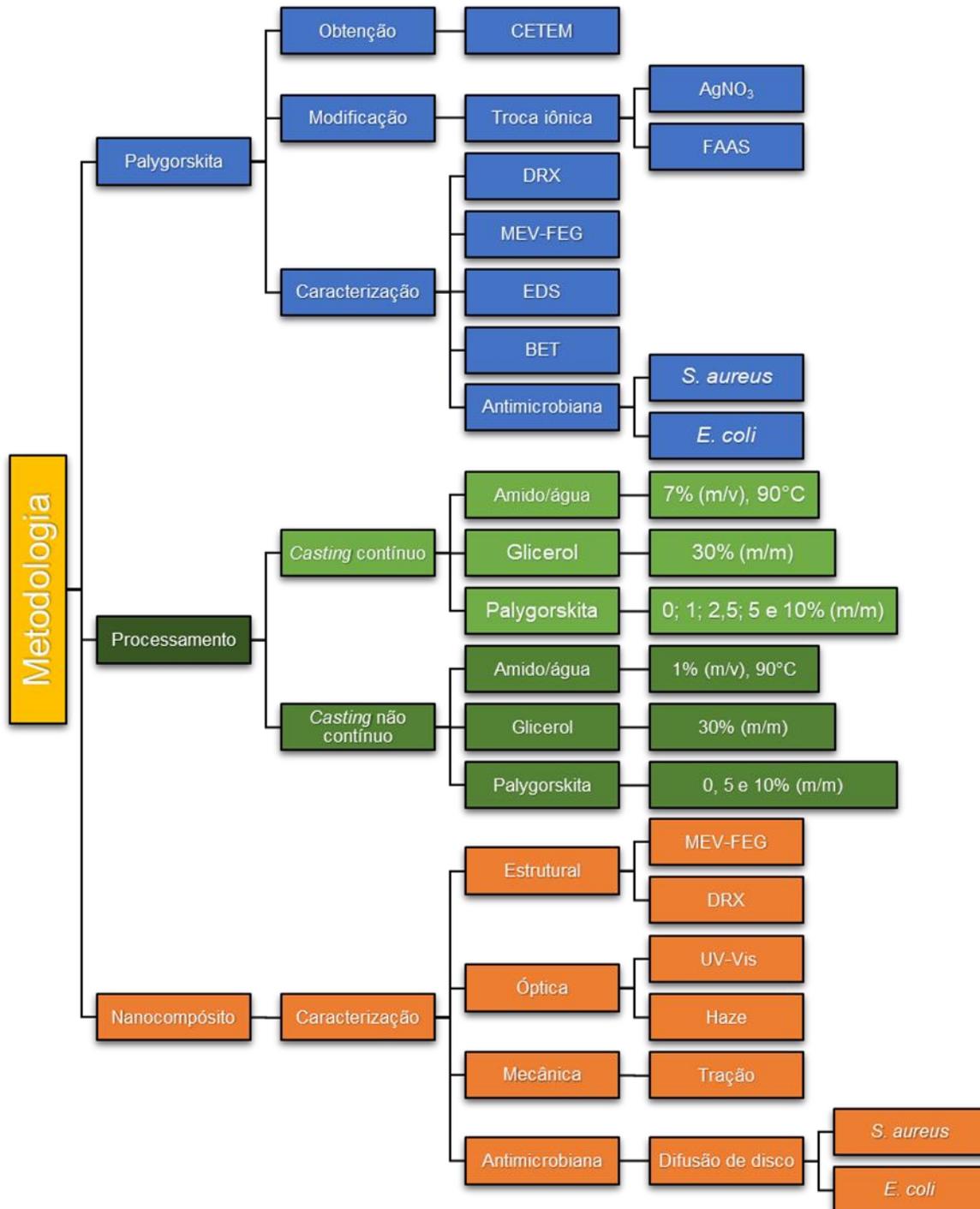


Figura 5.1 - Diagrama da metodologia do trabalho.

5.2.1 Modificação da palygorskita com íons de prata

A palygorskita foi modificada com íons de prata para adquirir propriedades antimicrobianas. Para isso, foi necessário a adsorção dos íons Ag^+ pelo argilomineral, o que foi realizado seguindo Oliveira et al. (2013) [76] e Novo et al. (2017) [77]. O método consistiu em adicionar a palygorskita em uma solução aquosa de nitrato de prata sob agitação com barra magnética a 1000 rpm. Em água, o nitrato de prata se dissocia em íons Ag^+ e NO_3^- , o que permite a troca dos cátions presentes nos microcanais da palygorskita (Mg^{2+} , K^+ , Na^+) com os cátions Ag^+ , além da adsorção por toda superfície do argilomineral. Após certo tempo, a suspensão foi centrifugada e o decantado foi secado em um liofilizador. Alíquotas dos sobrenadantes após a centrifugação foram retiradas para se medir o teor de íons de prata a partir da técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS). Por fim, as amostras são secas em liofilizador.

5.2.1.1 Cinética de adsorção de íons Ag^+ em palygorskita

Um estudo da cinética de adsorção foi realizado com a solução de AgNO_3 com concentração de 100 ppm, variando-se o tempo de contato entre a palygorskita e a solução entre 30 minutos e 24 horas. Após o tempo determinado, a suspensão foi centrifugada e alíquotas do sobrenadante foram retiradas para se medir o teor de íons de prata a partir da técnica de espectrometria de absorção atômica em chama (FAAS).

5.2.1.2 Equilíbrio de adsorção de íons Ag^+ em palygorskita

Em seguida, um estudo de equilíbrio de adsorção foi conduzido variando-se a concentração da solução de AgNO_3 entre 100 e 500 ppm com o tempo de contato fixo em 24 horas. Todas as adsorções foram realizadas em temperatura ambiente (25°C), pH da solução de partida igual a 6 e com

concentração de argila/solução de 5 g/L. Para o estudo cinético, considerou-se os modelos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e modelo de difusão intrapartícula para descrever os dados experimentais, enquanto que para o estudo de equilíbrio foi empregado os modelos de Langmuir e Freundlich. Em ambos os estudos, os dados experimentais foram modelados pelas representações lineares de cada modelo.

5.2.2 Preparação das soluções filmogênicas

As soluções aquosas de amido foram preparadas pela gelificação (ou gelatinização) do biopolímero a 90 °C. A concentração de amido foi de 7% e 1% de amido em massa de água deionizada para o *casting* contínuo e *casting* não contínuo, respectivamente. A concentração de glicerol, quando usado, foi de 30% de glicerol em massa de amido.

Para obter as soluções de amido, a massa de polímero e plastificante foram adicionadas a um volume pré-determinado água à temperatura ambiente. A mistura foi então agitada mecanicamente mantendo-se a temperatura em torno de 90 ± 5 °C por 20 minutos para se concluir o processo de gelificação do amido. Como o processo de gelificação foi realizado em um sistema aberto, a solução teve a quantidade de água evaporada repostada para se obter novamente a concentração pré-determinada de amido, sendo o sistema agitado novamente sem aquecimento para obter se uma solução homogênea.

5.2.3 Preparação dos nanocompósitos amido/palygorskita-Ag

Os nanocompósitos amido/PAL-Ag foram preparados pelo método *casting* não contínuo e *casting* contínuo, doravante denominados CNC e CC, respectivamente. Foram produzidos nanocompósitos com concentrações de PAL-Ag de 1; 2,5; 5 e 10% (m/m) pelo método de CC e de 0, 5 e 10% (m/m) pelo método de CNC. Filmes de amido sem o argilomineral também foram produzidos pelos dois métodos e foram utilizados como referências.

A preparação dos nanocompósitos se iniciou com a dispersão da palygorskita-Ag em uma massa de água padronizada utilizando sonicação por 5 min com um equipamento Branson 450 (Branson Sonic Power Co., Danbury, CT, USA). A suspensão de palygorskita-Ag resultante foi adicionada com o amido e o glicerol e a gelificação do biopolímero foi conduzida assim como descrito no item 5.2.3, ou seja, o volume de água pura foi substituído pelo volume da dispersão de PAL-Ag. Isto foi realizado para garantir o máximo de homogeneização entre o amido e a palygorskita-Ag em uma única etapa de solubilização do biopolímero.

5.2.3.1 Formação de filmes por *casting* não contínuo (CNC)

Os nanocompósitos amido/PAL-Ag foram produzidos via *casting* não contínuo mediante o espalhamento das soluções sobre moldes de Teflon (29 x 29 cm) revestidos com filme de poliéster (Mylar, espessura de 75 μ m). Os moldes foram condicionados em uma incubadora esterilizada a 40 °C para secagem da lâmina úmida de solução. Após 24 horas, os filmes secos foram cuidadosamente destacados da superfície do Mylar e armazenados em sacos de polietileno até o momento das caracterizações.

5.2.3.2 Formação de filmes por *casting* contínuo (CC)

Os nanocompósitos amido/PAL-Ag também foram produzidos a partir de um método de transporte contínuo implementado em um equipamento de coating KTF-S da Mathis (Werner Mathis AG, Zürich, Switzerland). O equipamento foi alimentado com dispersões de amido/PAL-Ag no dispositivo de coating onde elas foram espalhadas sobre um suporte de Mylar transportador com uma faca de laminação tipo B. A espessura da lâmina úmida de solução foi mantida em 1,6 mm e controlada pelo posicionamento preciso da faca de laminação (\pm 0,01 mm) sobre o suporte de Mylar utilizando relógios comparadores. Para realizar o *casting* dos filmes, a lamina úmida foi primeiramente transportada através de um pré-secador infravermelho (IR) com

irradiadores ajustados para uma emissão de energia de 45 - 50 %. Em seguida, a lâmina foi transportada através de duas câmaras de secagem por convecção de ar configurada a temperaturas de 80°C e 110°C, respectivamente, e velocidade de ventilação de 1500 rpm. Na saída da segunda câmara os filmes secos foram bobinados automaticamente, e, em seguida, destacados do Mylar e armazenados para futuras caracterizações. As formulações poliméricas foram processadas continuamente à velocidade de bobinamento de 0,12 m min⁻¹, o que levou a formação de filmes em 6 min.

5.2.4 Difratometria de raios-X (DRX)

A palygorskita natural e com íons de prata foram caracterizadas pela técnica de difratometria de raios-X para identificar as fases presentes e possíveis impurezas da amostra. A difratometria de raios-X também foi empregada para analisar a presença de palygorskita nos filmes de amido, assim como a cristalinidade do amido após o processamento.

Ambas as medições de DRX foram feitas com os mesmos parâmetros, utilizando-se um difratômetro Shimadzu XRD-6000 operando com radiação Cu K α ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$) monocromatizada com Ni. O ânodo de cobre foi excitado com uma voltagem de 30 kV e corrente de 30 mA. Os padrões de DRX foram registrados a temperatura ambiente no intervalo de ângulos de Bragg (2θ) de 5 a 40° a uma velocidade de varredura de 2° min⁻¹.

5.2.5 Caracterização textural da palygorskita

Os parâmetros estruturais e área superficial específica (S_{BET}) foram medidos por adsorção isotérmica de N₂ à 77 K através do método de Brunauer-Emmett-Teller (BET) no equipamento Micrometrics ASAP 2020 [83]. As distribuições dos tamanhos dos poros foram obtidas usando o modelo clássico de poro BJH (Barrett-Joyner-Halenda) [84].

5.2.6 Espectroscopia UV-Visível

É desejado que filmes para embalagens alimentícias sejam transparentes para que o consumidor possa observar o alimento através da embalagem. A transparência e opacidade dos filmes foram verificadas pela técnica de espectroscopia na região do UV-Visível. Os espectros foram obtidos entre 250 e 700 nm.

5.2.7 Propriedades óticas

Foram determinados os valores de transmitância, *haze* (nebulosidade) e claridade para os 5 filmes produzidos. Para determinar as propriedades óticas, os filmes foram cortados em corpos de prova quadrados de 50 mm de lado, sem defeitos superficiais conforme norma ASTM D 1003-07. Os ensaios foram realizados em quadruplicata num medidor da marca BYK Gardner, modelo Haze-Gard Plus em temperatura ambiente após calibração.

5.2.8 Microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo

A morfologia e dimensões das amostras de palygorskita foram examinadas pela técnica de microscopia eletrônica de varredura com canhão de elétrons por emissão de campo (MEV-FEG) utilizando-se um microscópio eletrônico JEOL JSM-6701F. As distribuições de comprimento e diâmetro das partículas foram obtidas pelo programa ImageJ utilizando-se 100 medições.

A microscopia eletrônica também foi empregada para avaliar a eficiência de mistura distributiva e dispersiva da palygorskita na matriz de amido. Neste caso, amostras de filme foram fraturadas em banho de N₂ líquido e a superfície de fratura recoberta com carbono. As imagens foram obtidas no modo de elétrons secundários em diferentes magnificações.

Espectroscopia de energia dispersiva foi utilizada para se identificar os átomos presentes na microestrutura da palygorskita modificada com íons Ag⁺

após 3 horas de adsorção. Foi empregado o mapeamento com magnificação de 50x e tensão de aceleração de 15 kV.

5.2.9 Ensaios mecânicos de tração

Os ensaios de tração para os nanocompósitos foram realizados em uma máquina universal de ensaios mecânicos da marca EMIC, modelo DL-3000, seguindo a norma ASTM D882-09 com modificações. Foram utilizados 5 corpos de prova na direção longitudinal dos filmes com dimensões de 16 mm de largura e 80 mm de comprimento para cada composição. Os ensaios foram realizados a uma velocidade de 10 mm/min com distância entre as garras de 40 mm e célula de carga de 10 kgf. As amostras de filme foram condicionadas sob umidade relativa de $(50 \pm 5)\%$ por no mínimo 2 dias antes dos ensaios de tração.

Por esses ensaios foram obtidos a resistência à tração σ (MPa), o módulo de elasticidade E (MPa), calculado através da lei de Hooke pela inclinação da secante na região linear à curva tensão-deformação, e os alongamentos na ruptura ε (%), que podem ser calculados pelas Equações (5.1), (5.2) e (5.3), respectivamente. F (N) é a carga máxima suportada pelo corpo de prova; A_0 (mm²) é área inicial do corpo de prova; L_0 (mm) é o comprimento inicial; e ΔL (mm) é a variação de comprimento do corpo de prova na fratura.

$$\sigma = \frac{F}{A_0} \quad (5.1)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \times 100 \quad (5.2)$$

$$E = \frac{\sigma}{\varepsilon} \quad (5.3)$$

5.2.10 Atividade antimicrobiana

Com o objetivo de avaliar a atividade antimicrobiana da palygorskita com íons de prata e dos nanocompósitos, ambas as amostras foram colocadas em contato com bactérias comuns de se desenvolver em alimentos, de acordo com a disponibilidade nos laboratórios da Embrapa.

A atividade antimicrobiana das amostras foi testada contra a bactéria Gram-positiva *Staphylococcus aureus* (ATCC 6538) e a bactéria Gram-negativa *Escherichia coli* (ATCC 11229) de acordo com o teste de difusão em ágar Kirby-Bauer [85]. As cepas de *E. coli* e *S. aureus* foram cultivadas em tubos de ensaio contendo o meio líquido Mueller Hinton (Becton, Dickinson e Co., Sparks, MD) por 12 h. A concentração celular do inóculo foi padronizada para 10^6 células mL⁻¹ com um padrão de turbidez 0,5 McFarland utilizando a espectroscopia UV-Visível. Em seguida, as amostras foram feitas com 5 mg de PAL-Ag ou discos de 12 mm de diâmetro de filme de amido com PAL-Ag. As amostras foram adicionadas, em triplicata, em placas de Petri contendo meio solidificado de Mueller Hinton com o inóculo padrão. As placas de Petri foram incubadas a 37°C durante 24 horas e a atividade antimicrobiana foi avaliada pela formação de um halo de inibição ou pela ausência de crescimento das bactérias por contato.

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

6.1 CARACTERIZAÇÃO DA PLYGORSKITA

6.1.1 Análise morfológica e estrutural

A composição de fases da PAL utilizada neste trabalho para modificação com prata foi avaliada por difratometria de raios-X (DRX) e está representada na Figura 6.1. O difratograma da PAL não modificada indica a estrutura cristalina monoclinica típica da palygorskita (cartão JCPDS No. 00-031-0783), que foi identificada pelas reflexões (2θ) em $8,4^\circ$, $13,8^\circ$ e $19,4^\circ$, correspondentes aos planos (110), (200) e (040), respectivamente.

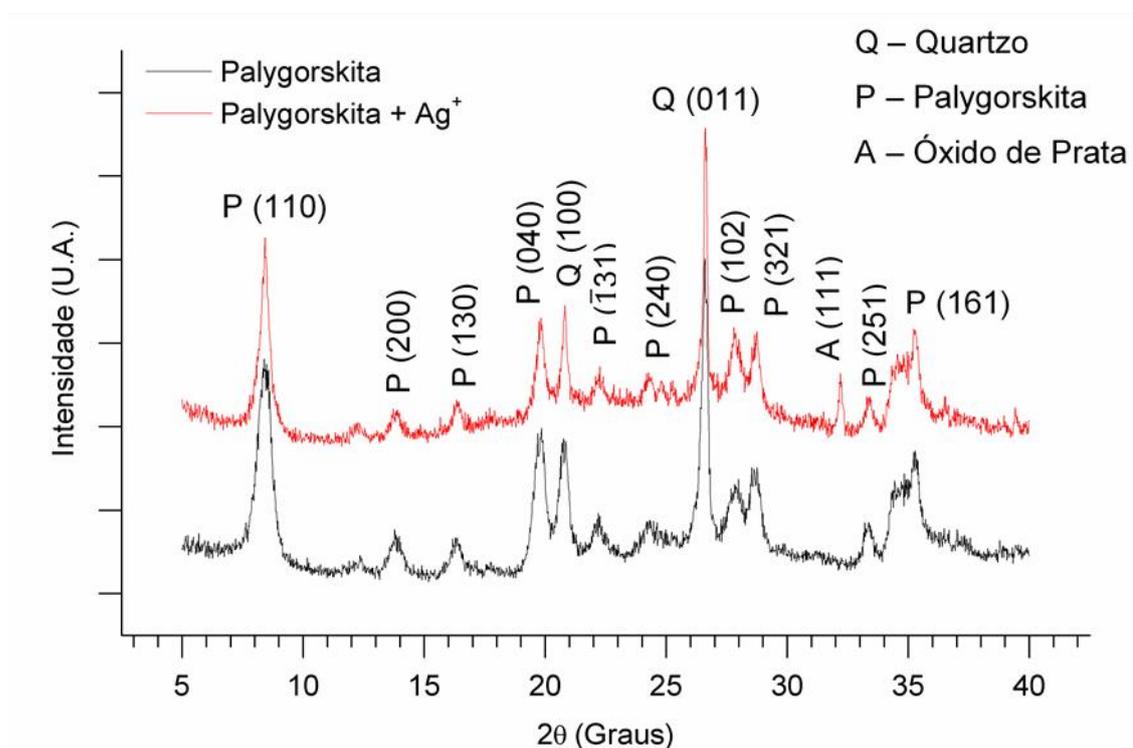


Figura 6.1 - Padrão DRX de palygorskita de Guadalupe - Piauí, Brasil, antes e após a modificação com íons Ag^+ .

Foram notadas também reflexões em $20,8^\circ$ e $26,6^\circ$ que foram atribuídas a fase quartzo- α [86], [87], referentes aos planos (100) e (011), respectivamente.

A presença de quartzo reforça que a palygorskita é formada com outros minerais e argilominerais, como o quartzo (SiO_2), caulinita ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) e calcita (CaCO_3), e que uma fração dos mesmos pode permanecer no argilomineral após o seu beneficiamento [30], [78], [86], [88]. A DRX também foi empregada para analisar a PAL após a modificação com íons Ag^+ . O difratograma manteve-se praticamente idêntico ao da PAL não tratada, com exceção de uma reflexão em $32,2^\circ$ de 2θ referente a óxido de prata (AgO), de acordo com a ficha JCPDS 01-076-1489. A presença de AgO pode ser atribuída a formação de nanopartículas de prata que oxidaram com a água da solução, uma vez que as nanopartículas são altamente reativas devido à sua alta razão superfície/volume [89]. Estes resultados sugerem que o tratamento da PAL com íons Ag^+ não provocou alterações microestruturais no argilomineral, caracterizando-se, possivelmente, apenas como um fenômeno de adsorção física.

Com o intuito de observar alterações morfológicas, a PAL antes e após a modificação com íons Ag^+ foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura com canhão de emissão de campo (MEV-FEG). A Figura 6.2, mostram a geometria fibrilar dos cristais do argilomineral e sua aglomeração característica em feixes. A Figura 6.2b também revela a presença de partículas arredondadas que podem ser atribuídas à fase de quartzo- α detectada por DRX, Figura 6.1.

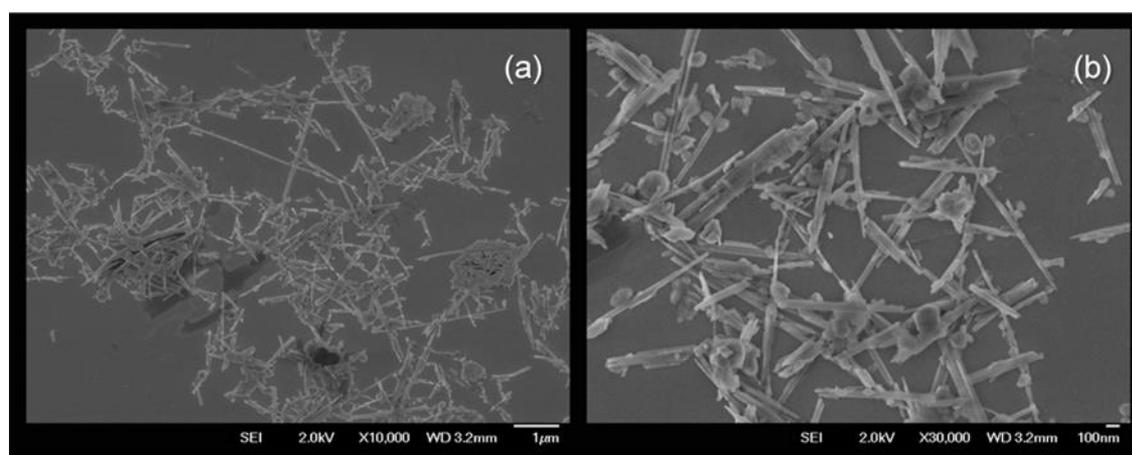


Figura 6.2 - Micrografias da palygorskita não modificada em diferentes aumentos: (a) 10000x; e (b) 30000x.

As micrografias apresentadas na Figura 6.3 mostram a morfologia da PAL após a adsorção de íons Ag^+ por 24 horas.

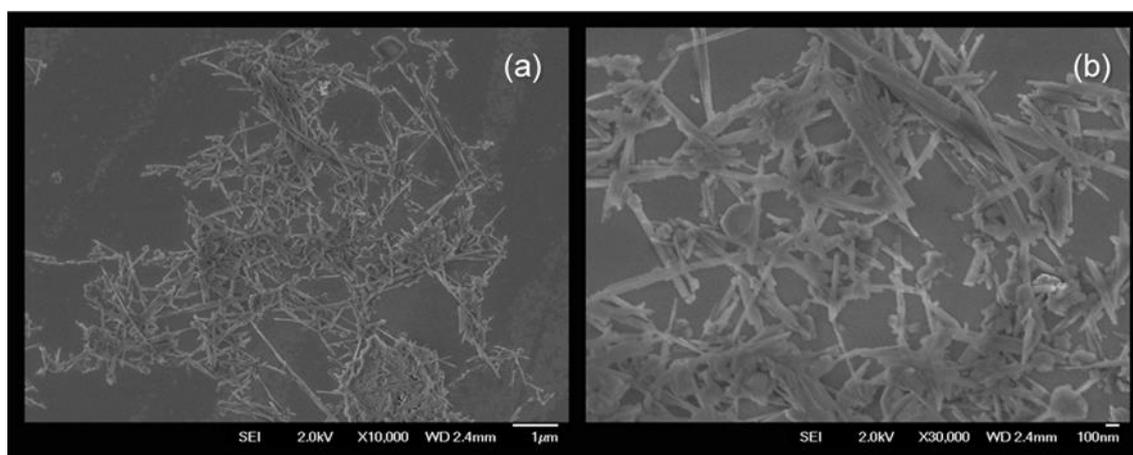


Figura 6.3 - Micrografias da palygorskita após 24 horas de adsorção de íons Ag^+ em palygorskita em diferentes aumentos: (a) 10000X; e (b) 30000X.

A partir da Figura 6.2 e Figura 6.3, as distribuições de tamanhos (comprimento e diâmetro) dos cristais de PAL foram avaliadas com a ajuda do software ImageJ, Figura 6.4. Os cristais de palygorskita antes da modificação com íons Ag^+ possuíam comprimento médio de $1,101 \pm 0,680 \mu\text{m}$ e diâmetro médio de $62,8 \pm 30,2 \text{ nm}$, atingindo uma razão de aspecto de aproximadamente 17,5. Após a adsorção dos íons Ag^+ , foi possível determinar que o comprimento médio das fibras caiu para $0,441 \pm 0,229 \mu\text{m}$, enquanto que o diâmetro médio não teve grande alteração, mantendo-se em $66,4 \pm 24,7 \text{ nm}$. O formato fibrilar dos cristais de PAL foi mantido, porém as micrografias sugerem que houve uma ligeira redução no comprimento das fibras. Isso indica que as fibras PAL mais longas se quebraram durante a sua modificação com íons Ag^+ , devido ao processo de agitação prolongada. Este resultado sugere uma redução do comprimento dos cristais fibrosos da PAL de cerca de 60% em relação ao comprimento original, atingindo uma razão de aspecto final de 6,6.

A Figura 6.4 ainda deixa claro o estreitamento da distribuição dos tamanhos dos cristais de PAL, o que sugere que esta redução de tamanho seja a máxima nas condições de adsorção utilizadas. É importante ressaltar que o

menor comprimento dos cristais de PAL não é a condição mais apropriada para aplicações como reforço mecânico.

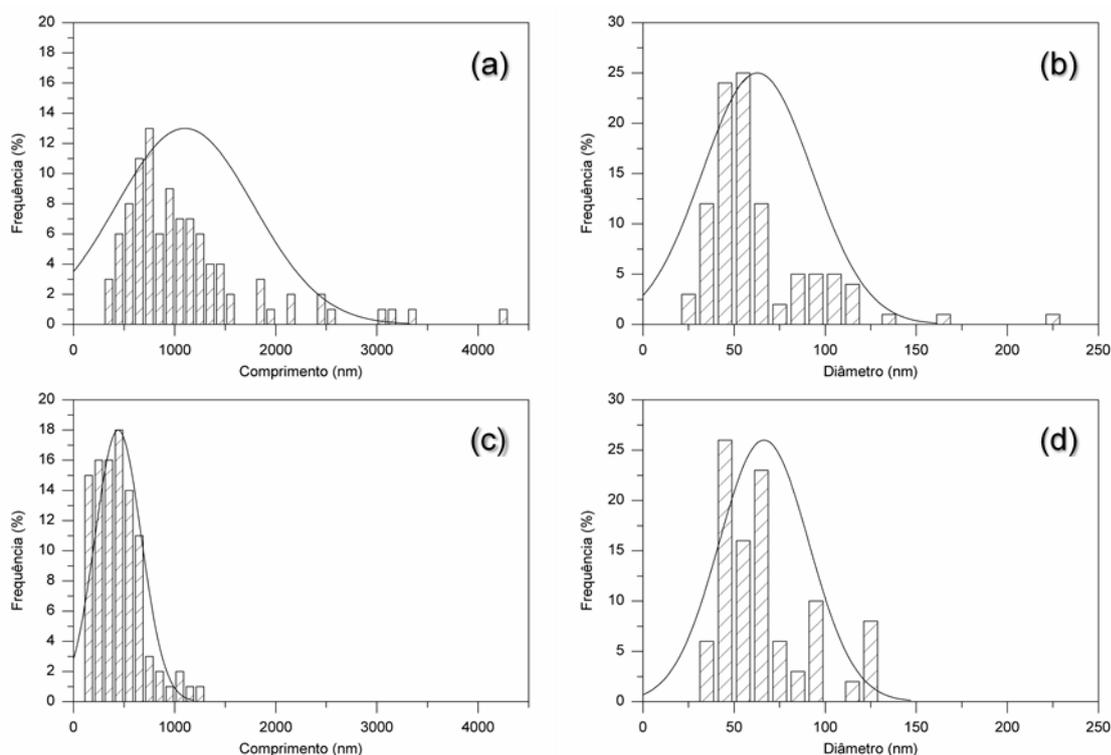


Figura 6.4 - Distribuição de tamanho dos cristais de PAL: (a) e (b) antes; e (c) e (d) após modificação com íons Ag^+ .

A amostra de palygorskita modificada com íons Ag^+ também foi analisada por espectroscopia de energia dispersiva para se avaliar quais íons estavam presentes na estrutura do argilomineral. A Figura 6.5 ilustra o espectro de energia dispersiva da amostra de PAL-Ag com tempo de contato de 3 horas assim como uma ampliação pra os picos de menor intensidade a partir de 2 keV. Os picos mais intensos pertencem a estrutura da palygorskita, a qual contém os átomos de silício (Si), oxigênio (O), magnésio (Mg) e alumínio (Al). Um pico muito intenso de carbono (C), presente na fita de carbono utilizada na preparação da amostra, também foi observado. Foi possível detectar ainda os íons presentes nos microcanais da estrutura do argilomineral: potássio (K), titânio (Ti),

mangânês (Mn), molibdênio (Mo) e cromo (Cr). Os Ag^+ incorporados pelo processo de adsorção via líquida também foram detectados pelo equipamento.

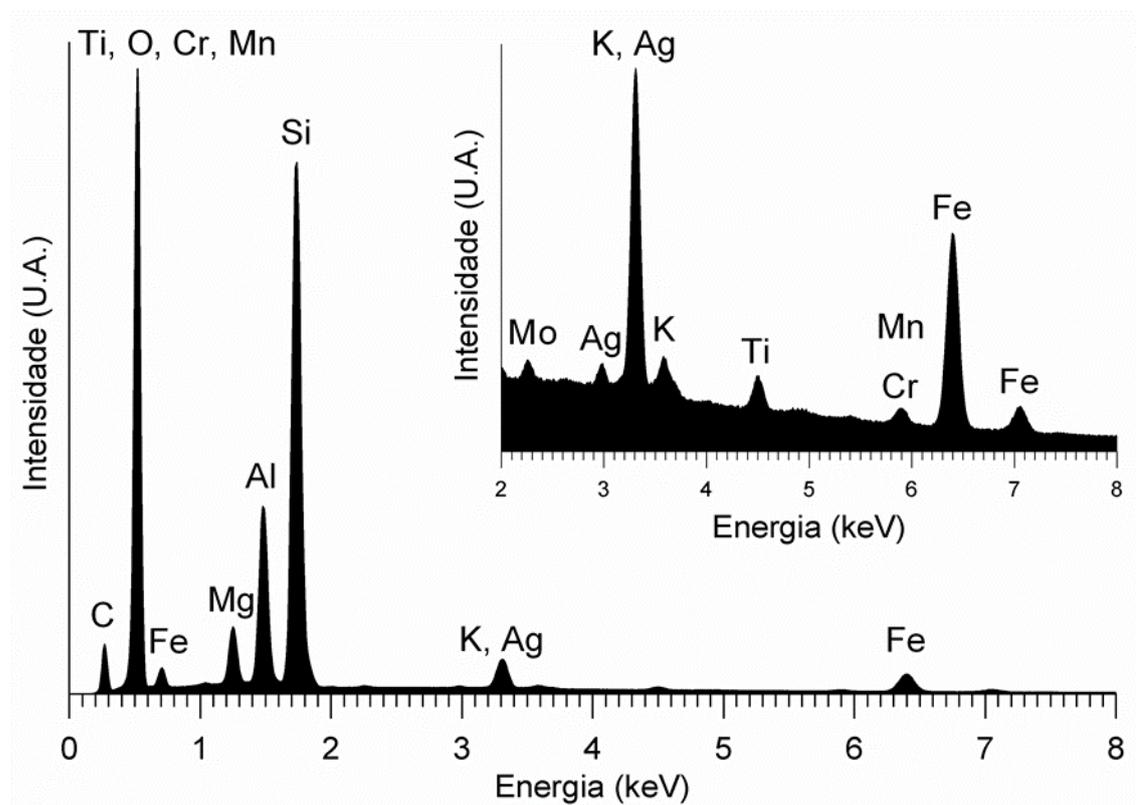


Figura 6.5 - Espectroscopia de energia dispersiva da amostra de PAL-Ag após 3 horas de adsorção.

6.1.2 Cinética de adsorção

Inicialmente, as propriedades texturais da PAL foram avaliadas a fim de observar seu potencial como adsorvente para íons metálicos. Os resultados da adsorção isotérmica de N_2 estão apresentados na Figura 6.6. A curva de adsorção-dessorção de N_2 foi classificada como uma isoterma do tipo IV com anel de histerese do tipo H3, que está relacionada com sólidos contendo poros em forma de fenda [90], [91]. Este resultado pode estar associado aos canais ao longo da estrutura da palygorskita, assim como aos poros interfibrilares formados entre as superfícies de várias partículas aglomeradas em formato de feixe, como observado na Figura 6.2. Além disso, a distribuição do tamanho dos poros de

BJH revela que a PAL é predominantemente mesoporosa (2 - 50 nm), embora tenha apresentado uma fração muito pequena de nanoporos (<2 nm) [92].

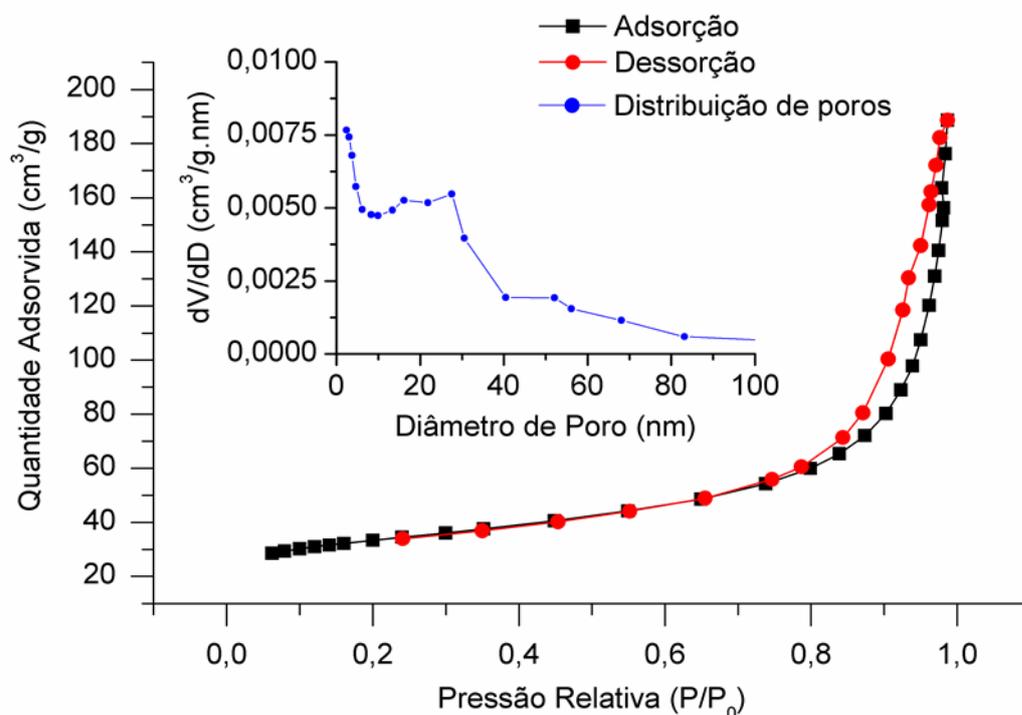


Figura 6.6 - Distribuição do tamanho dos poros da palygorskita resultado da adsorção isotérmica de N₂ (77K), por meio do método de Barrett, Joyner & Halenda (BJH).

A área superficial específica S_{BET} , determinada a partir do gráfico de adsorção de N₂, foi de $116,5 \pm 1,3 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$, o que corrobora com resultados de trabalhos anteriores [38], [86], [93]. A grande área superficial específica e a presença de mesoporos são características positivas deste argilomineral de origem brasileira e contribui para o potencial uso como adsorvente de íons metálicos.

A adsorção de íons Ag⁺ pela PAL foi então monitorada por 24 horas. A solução de íons Ag⁺ (100 ppm) foi testada sem ajuste de pH, com valor inicial de pH = 6 para minimizar a repulsão eletrostática dos íons Ag⁺ pelas fibras de PAL quando sua superfície se torna positivamente carregada em pH abaixo de 6 [94].

A avaliação da adsorção em função do tempo de contato indica um processo de adsorção em dois estágios, como observado na Figura 6.7. Inicialmente, a quantidade de íons Ag^+ adsorvidos por massa PAL aumenta rapidamente até 1 hora de tempo de contato e se mantém praticamente inalterado até 3 horas de tempo de contato, com $Q_t = 5,28 \text{ mg g}^{-1}$. Em seguida, o processo de adsorção recomeça, atingindo a adsorção máxima de $Q_e = 9,56 \text{ mg g}^{-1}$ em 24 horas de tempo de contato. Esta capacidade de adsorção corresponde a 50,5% de remoção de íons de prata da solução de 100 ppm. Esse comportamento em duas etapas pode ter ocorrido devido à longa exposição da PAL à agitação, o que causou a desaglomeração dos feixes de PAL de fibras e a quebra dos cristais mais longos, como revelado pela micrografia da Figura 6.3.

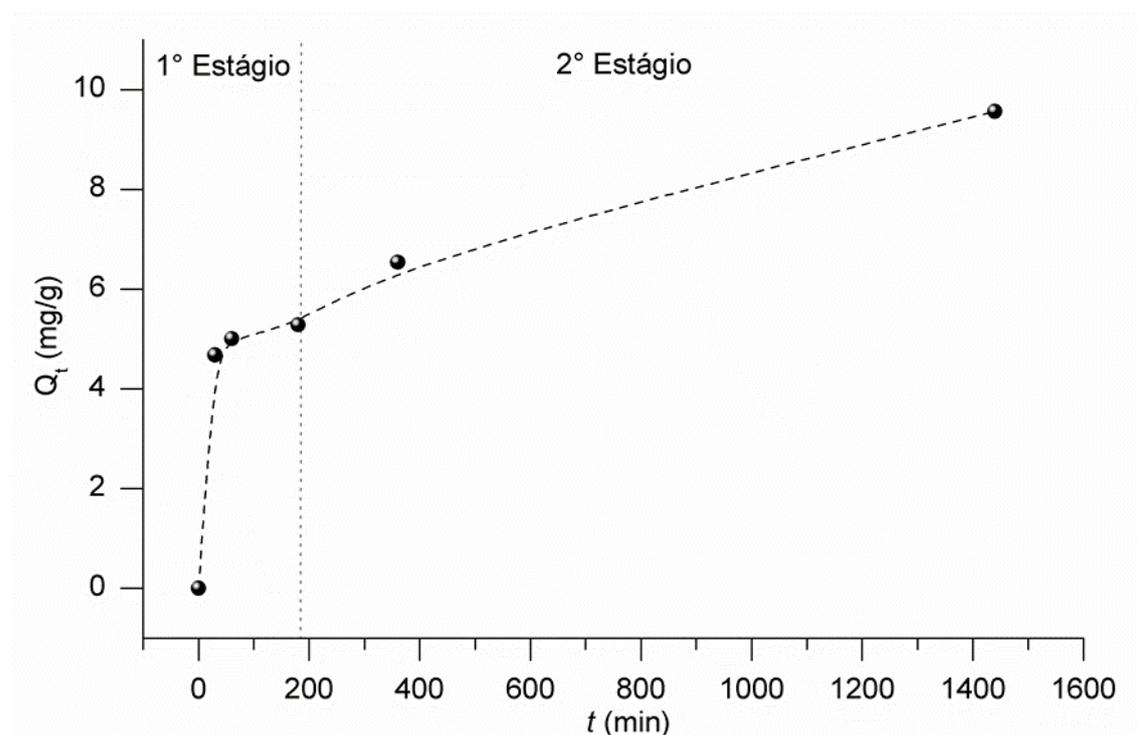


Figura 6.7 - Quantidade de íons de Ag^+ pela PAL em função do tempo.

A desaglomeração dos feixes de fibras de PAL por meio da agitação mecânica pode ter aumentado a área específica do argilomineral durante o processo de adsorção, o que pode ter contribuído para uma maior adsorção de íons Ag^+ . A quebra dos cristais de palygorskita, e sua consequente redução de

comprimento, é indesejável para a produção de nanocompósitos com o intuito de reforço mecânico, pois partículas com razão de aspecto alta, como é o caso da PAL, possuem propriedades mecânicas melhores quando o carregamento ocorrer na direção das fibras [70]. Portanto, decidiu-se fixar o tempo de contato para este trabalho em 3 horas, para permitir o máximo de adsorção de íons Ag^+ sem comprometer a razão de aspecto dos cristais de palygorskita.

Os valores experimentais de Q_t foram ajustados pelos modelos cinéticos de pseudo-primeira ordem, pseudo-segunda ordem e difusão intrapartícula de Lagergren, Equações (3.2), (3.3) e (3.4), respectivamente. De acordo com os coeficientes de correlação (R^2), o modelo de pseudo-segunda ordem descreveu melhor a adsorção de íons Ag^+ em PAL ($R^2_{\text{PFO}} = 0,65$; $R^2_{\text{PSO}} = 0,98$; e $R^2_{\text{ID}} = 0,82$), conforme ilustrado na Figura 6.8.

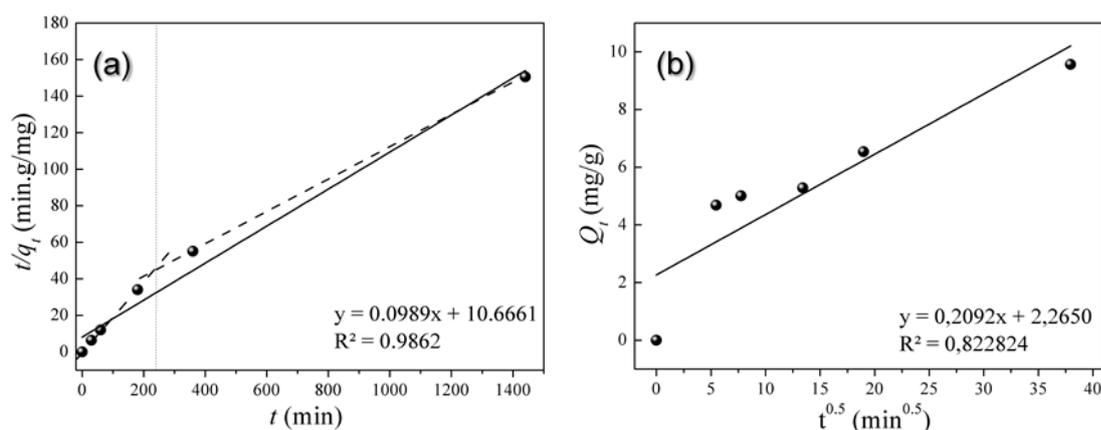


Figura 6.8 - Cinética de adsorção de íons Ag^+ em palygorskita: (a) Pseudo-segunda ordem (PSO); e (b) intrapartícula (ID).

No entanto, o ajuste fornecido pelo modelo de difusão intrapartícula sugere que a agitação prolongada pode alterar o mecanismo de adsorção em direção à difusão de íons Ag^+ nos canais da PAL. Isto também pode ter contribuído para a absorção incremental de Ag^+ observada após 3 horas na Figura 6.7. Este fenômeno é sustentado pelo tamanho do raio iônico dos íons de Ag^+ ($r = 1,15 \text{ \AA}$), que é menor que o tamanho do canal da PAL ($6,4 \times 3,7 \text{ \AA}$) de acordo com Galan (2016) [30]. Em suma, a adsorção de íons Ag^+ por PAL pode

ser considerada como um processo orientado pelo mecanismo de adsorção de superfície externa complementado com o transporte intraparticular.

6.1.3 Equilíbrio de adsorção

A adsorção de íons Ag^+ pela PAL foi posteriormente analisada pelos modelos de isoterma de Langmuir e Freundlich, Equações (3.5) e (3.6), respectivamente. Tais modelos têm sido usados para descrever a adsorção de prata em argilominerais unidimensionais (1D) [95]–[97]. A adsorção de íons Ag^+ em PAL obedeceu ao modelo de Langmuir de acordo com o coeficiente de correlação ($R^2_{\text{Langmuir}} = 0,98$; $R^2_{\text{Freundlich}} = 0,15$), ou seja, foi um processo reversível, limitado por monocamadas.

O gráfico linear de C_e/Q_e em função de C_e está ilustrado na Figura 6.9. A constante de Langmuir (Q_0) para a PAL, relacionada à capacidade de adsorção em monocamada, foi de $8,75 \text{ mg g}^{-1}$, enquanto o parâmetro de equilíbrio (R_L) foi de 0,72, indicando interações favoráveis entre a PAL e os íons Ag^+ .

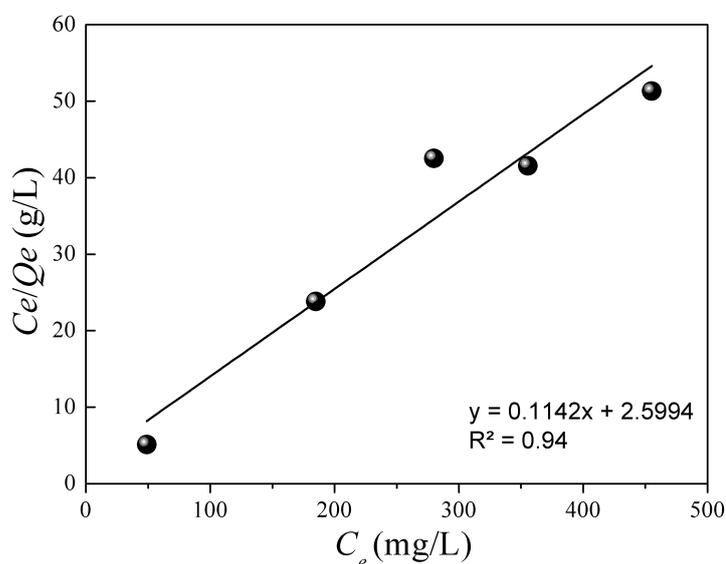


Figura 6.9 - Isoterma de adsorção de Langmuir para adsorção de prata em palygorskita ($T = 25^\circ \text{C}$).

A palygorskita utilizada neste trabalho apresentou uma capacidade máxima de adsorção para íons Ag^+ um pouco maior que os valores reportados para outros argilominerais 1D (morfologia de fibra ou tubular), por exemplo uma PAL da China ativada acidamente e sepiolita da Turquia tratada quimicamente, como apresentado na Tabela 1. A capacidade máxima de adsorção de Ag^+ alcançada neste trabalho também foi comparável àquelas de sepiolita modificada em várias etapas e de haloisita comercial. Isto denota o potencial da PAL-Ag obtida neste trabalho para aplicações antimicrobianas.

Tabela 1 - Resultados recentes da capacidade máxima de adsorção de Ag^+ em minerais de argila 1D.

Argilomineral	Origem	Ag^+ % (m/m)	Referência
Haloisita	Comercial, Sigma-Aldrich	4.0	Janacek et al., 2018 [95]
Sepiolita	Anatolia, Turquia	5.0	Benlin & Yalin, 2017 [96]
Sepiolita	Eskisehir, Turquia	0.8	Karel et al., 2015 [98]
Palygorskita	Anhui province, China	0.6	Zhao et al., 2006 [78]
Palygorskita	Piauí, Brasil	1.0	Este trabalho

6.2 ATIVIDADE ANTIMICROBIANA DA PAL-AG

Testes de difusão em meio ágar foram conduzidos com *E. coli* e *S. aureus* para examinar a atividade antimicrobiana da PAL-Ag contra bactérias gram-negativas e gram-positivas, respectivamente. A Figura 6.10 e Figura 6.11 revelam a formação de zonas de inibição em torno de todas as amostras de PAL-Ag para ambas as bactérias, enquanto que o argilomineral puro não mostrou atividade alguma. Estes resultados reforçam o fato de que os íons Ag^+ foram eficientemente incorporados nos cristais de palygorskita, proporcionando uma atividade antimicrobiana independentemente da quantidade adsorvida.

A identificação da atividade antimicrobiana pelo aparecimento de um halo de inibição sugere que os íons Ag^+ adsorvidos pela palygorskita podem se difundir pelo ágar. Os valores de diâmetros da zona de inibição foram independentes no tempo de contato, sugerindo que a palygorskita modificada com Ag^+ pode ter atividade antimicrobiana com processos de adsorções de curta duração (pelo menos 30 minutos) em solução de 100 ppm de Ag^+ .

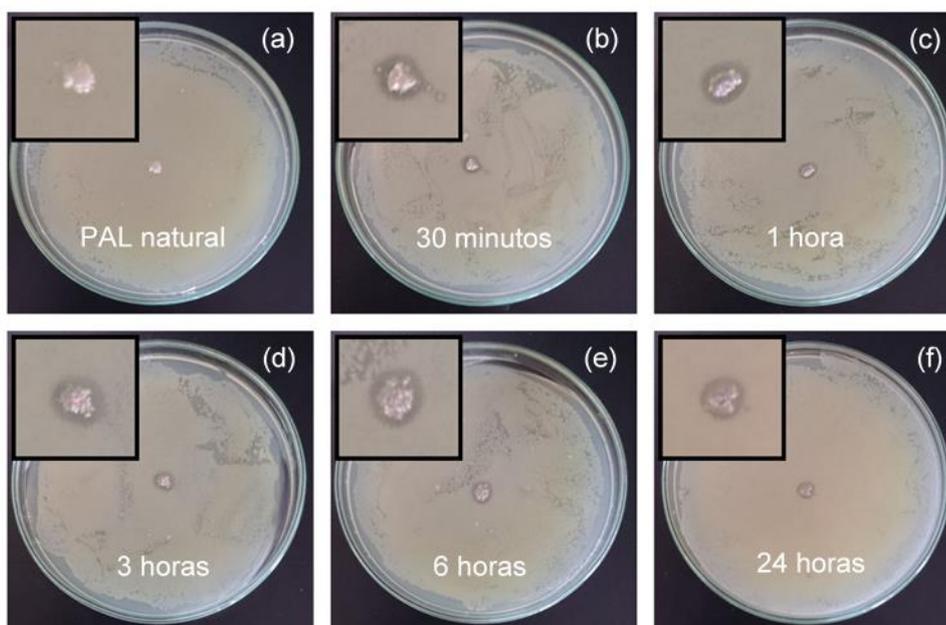


Figura 6.10 - Resultado do teste de difusão em meio ágar contra *E. coli* para (a) PAL não tratada e (b) tratada com prata por 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, e (f) 24 horas.

A parede celular de bactérias Gram-positivas e Gram-negativas possui uma carga negativa global devido à presença de ácidos teicóicos e lipopolissacarídeos, respectivamente [99]–[101]. Esta superfície carregada atrai estaticamente os íons Ag^+ carregados positivamente, permitindo o contato do agente antimicrobiano com a membrana celular da bactéria. Uma vez em contato, o íon Ag^+ pode se difundir para o interior da bactéria e reagir com grupos tiol (-SH) presentes em proteínas, ou ainda condensar moléculas de DNA. Em ambos os casos, a bactéria é lesada ou até mesmo morta pela ação do íon de prata [100], [102], [103].

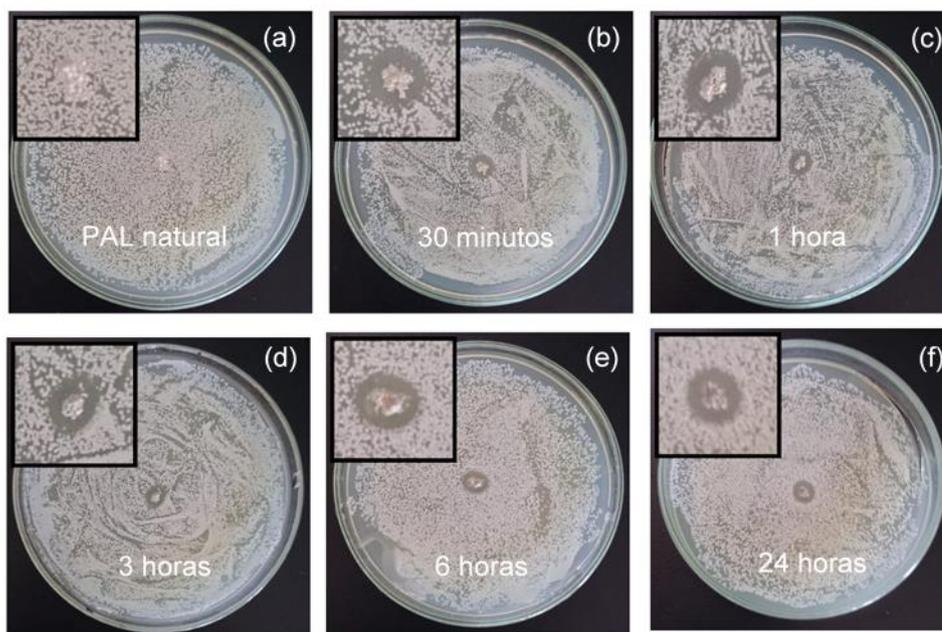


Figura 6.11 - Resultado do teste de difusão em meio ágar contra *S. aureus* para (a) PAL não tratada e (b) tratada com prata por 30 minutos, (c) 1 hora, (d) 3 horas, (e) 6 horas, e (f) 24 horas.

Com base nos resultados apresentados até o momento, determinou-se que a PAL-Ag utilizada na produção dos nanocompósitos com amido foi modificada com tempo de contato de 3 horas com uma solução de 100 ppm de AgNO_3 em temperatura ambiente e pH 6. Nestas condições, esperava-se obter um agente de reforço antimicrobiano e com alta razão de aspecto.

6.3 CARACTERIZAÇÃO DOS NANOCOMPÓSITOS

O *casting* contínuo é uma técnica de processamento que obtém filmes homogêneos a partir de soluções filmogênicas. A Figura 6.12a e Figura 6.12b apresentam os aspectos dos filmes produzidos por CC e CNC, respectivamente. É possível observar uma boa transparência dos filmes mesmo em concentrações mais elevadas de PAL-Ag.

Algumas dificuldades foram encontradas durante a produção dos filmes de amido de milho por CNC. A Figura 6.12c e Figura 6.12d ilustram alguns defeitos encontrados nos filmes produzidos por este método. A primeira evidencia a formação de trincas nos filmes devido à falta de uniformidade da superfície do recipiente de secagem, o que ocasionou em regiões de menor espessura, as quais exigem um menor tempo de secagem. Portanto, o trincamento ocorreu devido ao excesso de secagem nestas regiões.

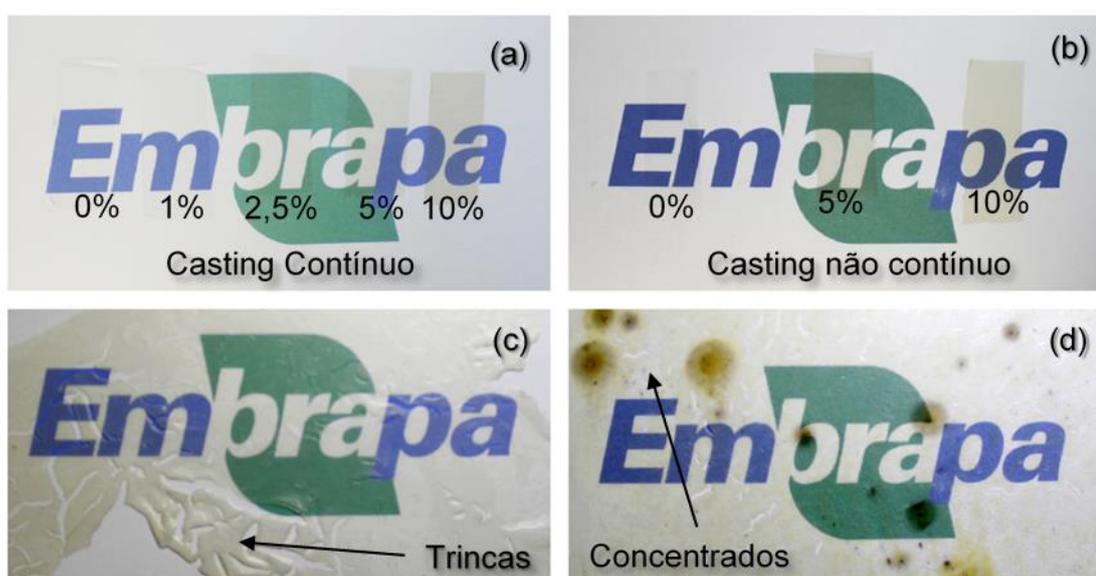


Figura 6.12 - Aparência dos filmes de amido com palygorskita modificada com íons Ag^+ : (a) Transparência para os filmes obtidos por CC; e (b) por CNC; (c) trincas causadas durante a secagem; e (d) ponto concentrados de PAL-Ag nos filmes de amido produzidos por CNC.

A segunda ilustra manchas escuras de argilomineral espalhadas pela superfície do filme. Este defeito pode ter sido ocasionado devido à má distribuição do argilomineral na dispersão. Outra possível hipótese é a irregularidade da superfície do recipiente de secagem que unido ao longo tempo de secagem e a menor viscosidade exigida pelo método permitiu a concentração do reforço em regiões específicas do filme.

É essencial ressaltar que a produção de filmes por *casting* contínuo é ordens de grandeza maior que a obtenção de filmes por *casting* convencional. O

CC atingiu uma produção de $8,3 \times 10^{-3}$ m²/min em comparação com $5,0 \times 10^{-7}$ m²/min para o CNC, considerando-se um filme de mesma largura.

6.3.1 Análise estrutural dos nanocompósitos

A incorporação de palygorskita nos filmes de amido foi verificada com o uso da DRX, tanto para o CC quanto para o CNC, Figura 6.13 e Figura 6.15, respectivamente.

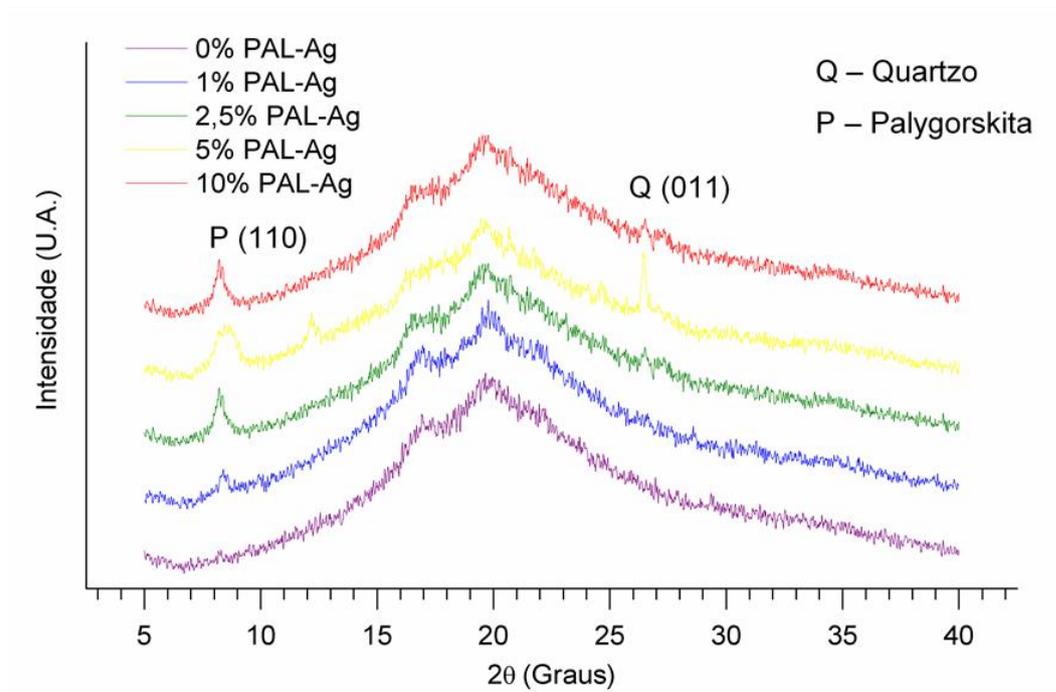


Figura 6.13 - Difratogramas dos nanocompósitos amido/PAL-Ag obtidos por *casting* contínuo.

É possível observar um halo amorfo sobreposto por reflexões intensas referentes a estrutura amorfa e cristalina do amido e da PAL, respectivamente. A reflexão (2θ) bem definida em $8,4^\circ$ é referente à palygorskita, enquanto que aquela em $26,6^\circ$ é referente a fase de quartzo, como já identificado pelos difratogramas da Figura 6.1. As reflexões (2θ) em 17° e $19,8^\circ$ são características da estrutura tipo A do amido, a qual inclui a estrutura do amido de milho utilizado na produção dos filmes [15], [49].

Para os nanocompósitos amido/PAL-Ag produzidos por CC, os difratogramas sugerem que a intensidade das reflexões da PAL aumenta como o aumento de sua concentração, Figura 6.14, o que indica uma boa distribuição da palygorskita no filme.

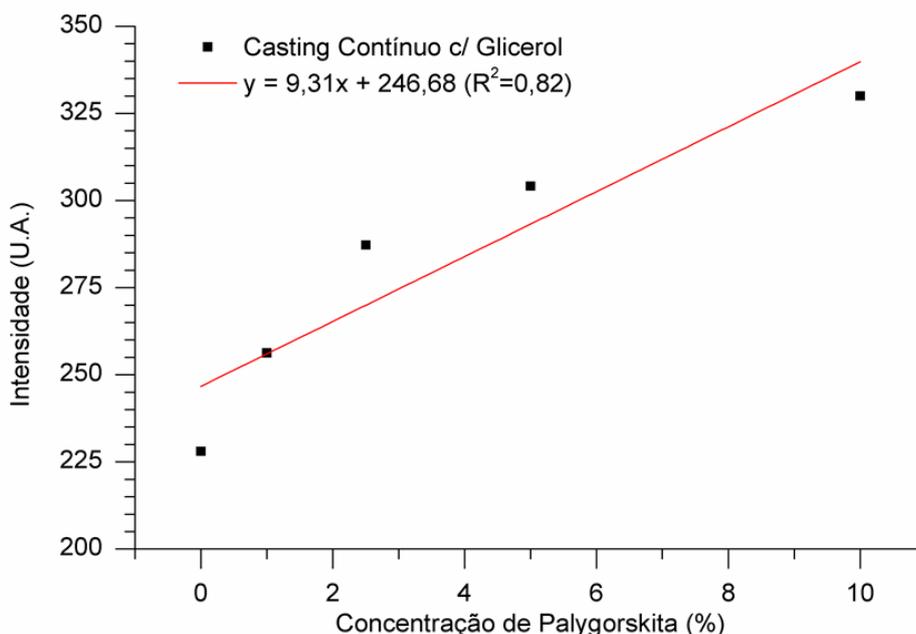


Figura 6.14 - Intensidade da reflexão em 8,4° referente à PAL em função da concentração de argilomineral nos filmes processados por *casting* contínuo.

Para fins de comparação, os nanocompósitos com alta concentração de PAL-Ag (5 e 10% m/m) produzidos por CNC também foram caracterizados por DRX, Figura 6.15. Observa-se que as intensidades das reflexões não aumentaram com o aumento da concentração de PAL-Ag. Esta diferença entre os difratogramas sugere que a distribuição, e possivelmente, a dispersão da PAL-Ag, foi melhor para os nanocompósitos produzidos por *casting* contínuo.

De modo geral, os resultados de DRX sugerem que a presença da PAL-Ag não induziu ou acelerou efeitos de retrogradação no amido, uma vez que as reflexões características da recristalização da amilose e amilopectina são praticamente inexistentes mesmo para as maiores concentrações de PAL-Ag. Deste modo, os nanocompósitos amido/PAL-Ag podem ser descritos como tendo uma matriz amorfa (amido + glicerol) associada ao reforço cristalino PAL-

Ag. As possíveis diferenças entre as propriedades físicas dos nanocompósitos amido/PAL-Ag em relação ao filme de amido puro podem então ser mais seguramente associadas ao grau de dispersão ou às interações matriz/reforço nestes materiais.

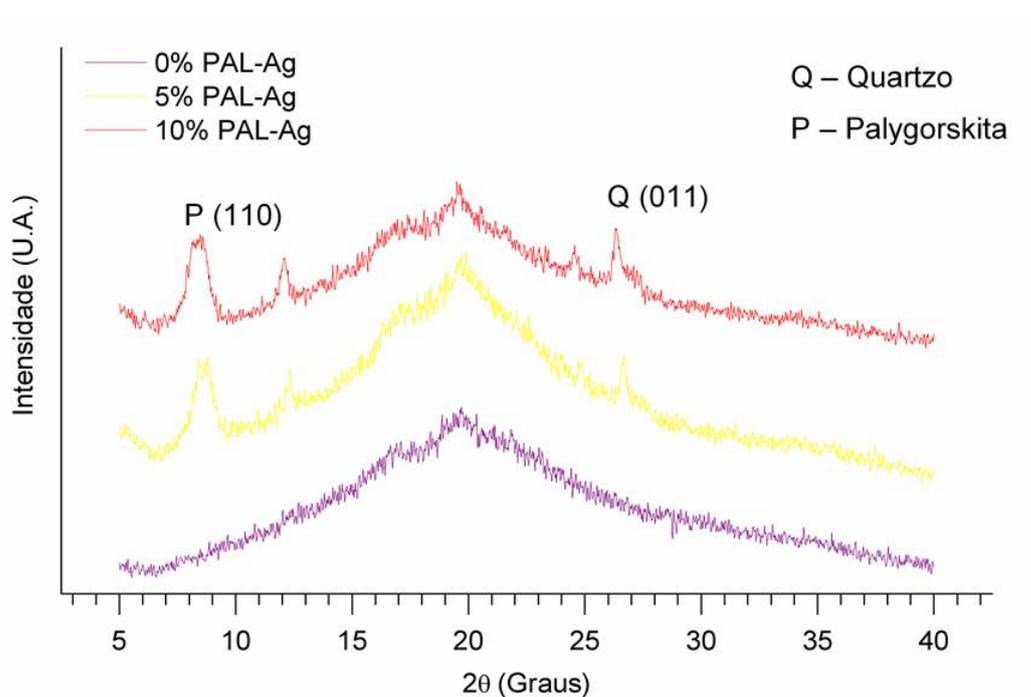


Figura 6.15 - Difratogramas dos filmes obtidos por *casting* convencional. É possível observar reflexões oriundas da palygorskita, quartzo e amido.

6.3.2 Propriedades óticas dos nanocompósitos

O comportamento ótico dos nanocompósitos amido/PAL-Ag foi avaliado por espectroscopia UV-Vis. A Figura 6.16 apresenta os perfis de transmitância de cada filme produzido por *casting* contínuo. Os nanocompósitos apresentaram uma diminuição na transmitância de luz visível com o aumento da concentração de PAL, o que pode estar associado ao longo comprimento dos cristais de argilomineral que estão na mesma ordem de grandeza do comprimento de onda da luz visível.

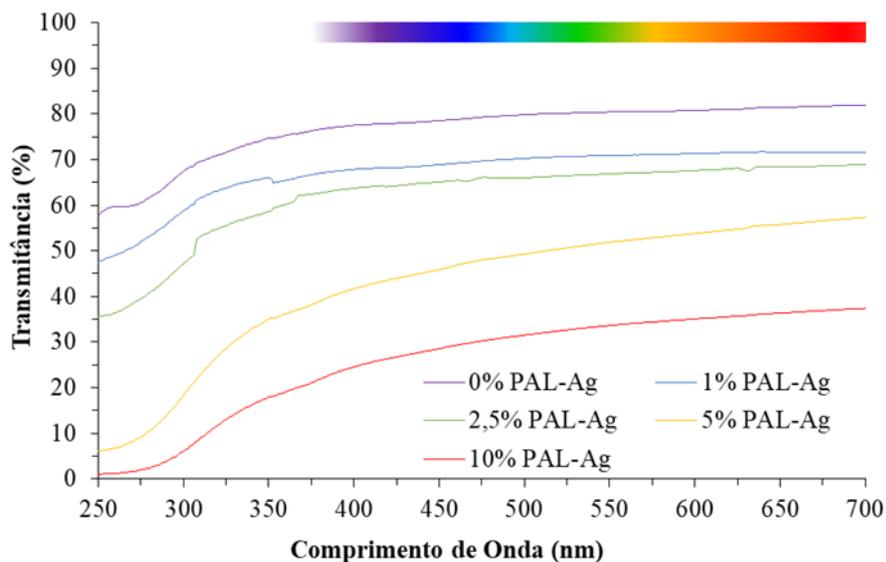


Figura 6.16 - Espectro de absorção no UV-Visível dos filmes obtidos por *casting* contínuo.

Esta característica permite o espalhamento da luz visível pelo argilomineral. Entretanto, a maior redução de transmitância foi observada na região do ultravioleta ($\lambda < 380$ nm), em que a adição de palygorskita aumentou drasticamente a barreira contra radiação UVA, UVB e UVC. Este mesmo comportamento foi observado nos filmes obtidos por CNC, como pode ser visto na Figura 6.17, no entanto, as transmitâncias desses filmes foram menores do que aquelas mensuradas para os filmes obtidos por *casting* contínuo. Este comportamento sugere que a dispersão dos cristais de PAL nos filmes de amido produzidos por CC foi melhor do que no CNC, assim como sugerido pelos resultados de DRX.

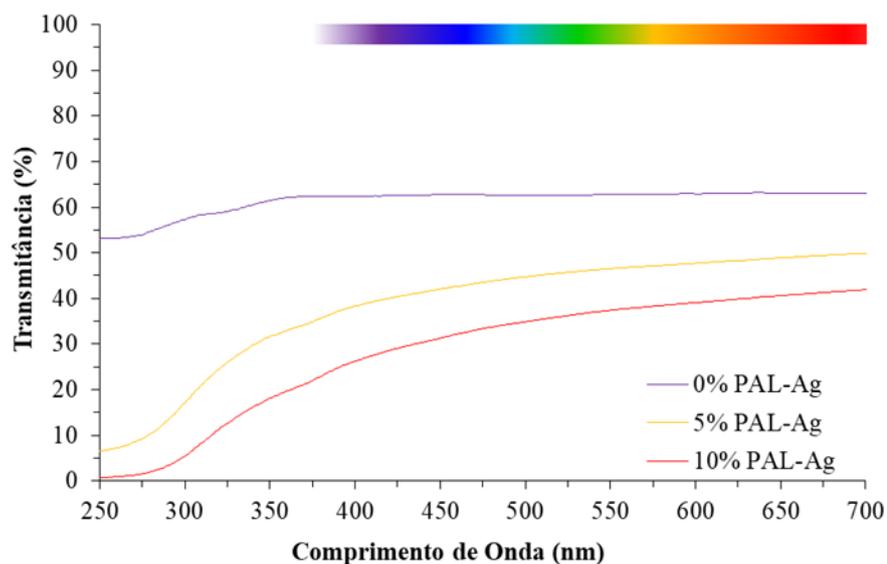


Figura 6.17 - Espectro de absorção no UV-Visível dos filmes obtidos por *casting* não contínuo.

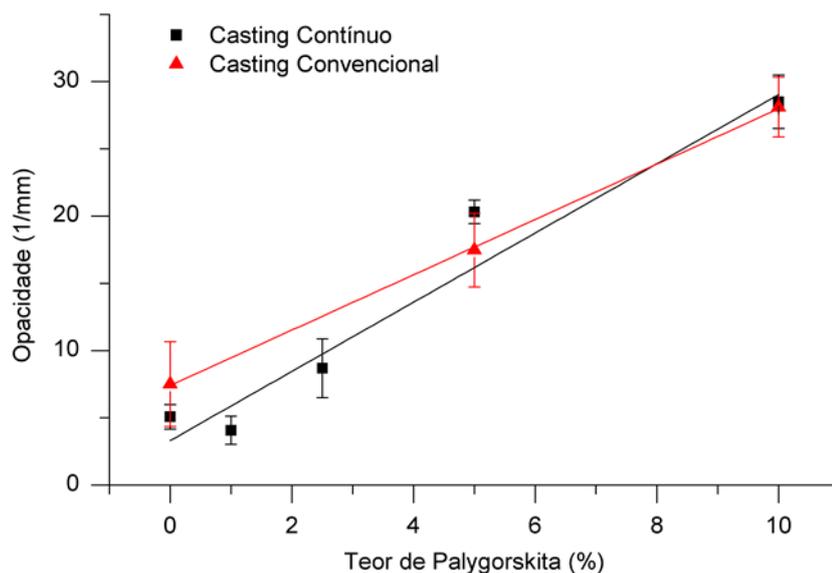


Figura 6.18 - Opacidade dos nanocompósitos amido/PAL-Ag no comprimento de onda de 250 nm.

A Figura 6.18 ilustra a opacidade (1/mm), ou absorvância por espessura dos filmes, para o comprimento de onda de 250 nm. É possível observar que a opacidade dos filmes aumenta com a adição de PAL para todos os filmes. De

acordo com Karickhoff (1973), este fenômeno de absorção é resultado da transferência de carga de ligantes com o Fe^{3+} (octaedral) [104]. Dessa forma, a incorporação de PAL aumenta a propriedade de barreira do filme de amido contra radiação ultravioleta.

Quando um feixe de luz atinge um filme, diversos fenômenos podem ocorrer. O feixe pode ser refletido pela superfície do filme, absorvido pelo interior do material, atravessar por completo a espessura da amostra; ou se espalhar [71]. A fração de luz que atravessa a amostra é denominada de transmitância. O espalhamento de luz é definido como o desvio da direção do feixe incidente quando este atravessa um material. A nebulosidade, ou *haze*, de um filme é determinada pelo espalhamento do feixe em um ângulo maior que $2,5^\circ$ em relação a direção de incidência. Este fenômeno influencia na percepção do contraste de objetos através do filme. Por outro lado, a claridade de um filme é definida quando um feixe se espalha em ângulos menores que $2,5^\circ$ em relação a direção de incidência. A claridade interfere na capacidade de distinguir detalhes pequenos através da amostra [105]. A percepção visual de um consumidor pode distinguir todos esses fenômenos ópticos. As propriedades óticas de transmitância, haze e claridade obtidas pelo equipamento haze-gard plus estão apresentadas na Tabela 2.

A transmitância obtida por esse método seguiu a mesma tendência da observada pela técnica de espectroscopia UV-Vis, em que a adição de PAL-Ag diminuiu a transmitância da luz visível através do nanocompósito. Mesmo com a adição de 10% (m/m) de argilomineral, os filmes ainda se mantiveram relativamente transparentes, perdendo apenas cerca de 18,3% e 21,8% da transparência dos filmes obtidos por CC e CNC, respectivamente, em relação ao filme de amido puro.

O mesmo comportamento foi observado para a claridade dos filmes, porém com um efeito mais intenso. Para os filmes de amido com 10% (m/m) de PAL-Ag obtidos por CC e CNC apresentaram a claridade reduzida em 79,1% e 49,1% em relação ao valor do filme sem argilomineral, respectivamente. Isto indica que a definição de detalhes pequenos através da amostra foi prejudicada pela adição de PAL-Ag.

Tabela 2 - Propriedades óticas dos nanocompósitos

Casting contínuo			
Concentração (%)	Transmitância (%)	Haze (%)	Claridade (%)
0	91,1 ± 0,1	22,5 ± 0,5	62,8 ± 0,7
1	89,3 ± 0,3	28,5 ± 2,4	49,8 ± 1,5
2,5	84,5 ± 0,1	53,0 ± 0,3	29,4 ± 0,1
5	82,1 ± 0,3	44,5 ± 1,6	38,9 ± 1,2
10	74,4 ± 0,6	75,2 ± 0,8	13,1 ± 0,3
Casting Não Contínuo			
Concentração (%)	Transmitância (%)	Haze (%)	Claridade (%)
0	90,2 ± 0,1	47,9 ± 0,1	50,5 ± 0,4
5	76,3 ± 0,5	44,5 ± 1,6	38,9 ± 1,2
10	70,5 ± 0,1	71,8 ± 0,8	25,7 ± 1,1

As nebulosidades dos filmes de amido puro foram distintas para ambos os processamentos. O processo de CC produziu filmes com menor nebulosidade ($22,5 \pm 0,5\%$) que os filmes obtidos por CNC ($47,9 \pm 0,1$), o que indica um melhor contraste de objetos no primeiro caso. Entretanto, a adição de PAL-Ag aumentou a nebulosidade, atingindo um valor de $75,2 \pm 0,8\%$ e $71,8 \pm 0,8\%$, para os filmes obtidos por CC e CNC, respectivamente, para 10 % PAL-Ag.

6.3.3 Microestrutura dos filmes de amido/PAL-Ag

A Figura 6.19 mostra as micrografias da superfície de fratura criogênica do filme de amido com 1% (m/m) de PAL-Ag produzidos por CC. Observa-se cristais isolados e embebidos na matriz de amido. Dessa forma, é possível sugerir que a sonicação e o curto tempo de secagem foram adequados para a obtenção de nanocompósitos com uma boa distribuição e dispersão da PAL-Ag na matriz de amido. É notado ainda uma boa interação entre matriz e reforço, com cristais de PAL-Ag bem embebidos e molhados pela matriz de amido e em que a região interfacial se manteve coesa, ou seja, não sofreu descolamento durante a fratura.

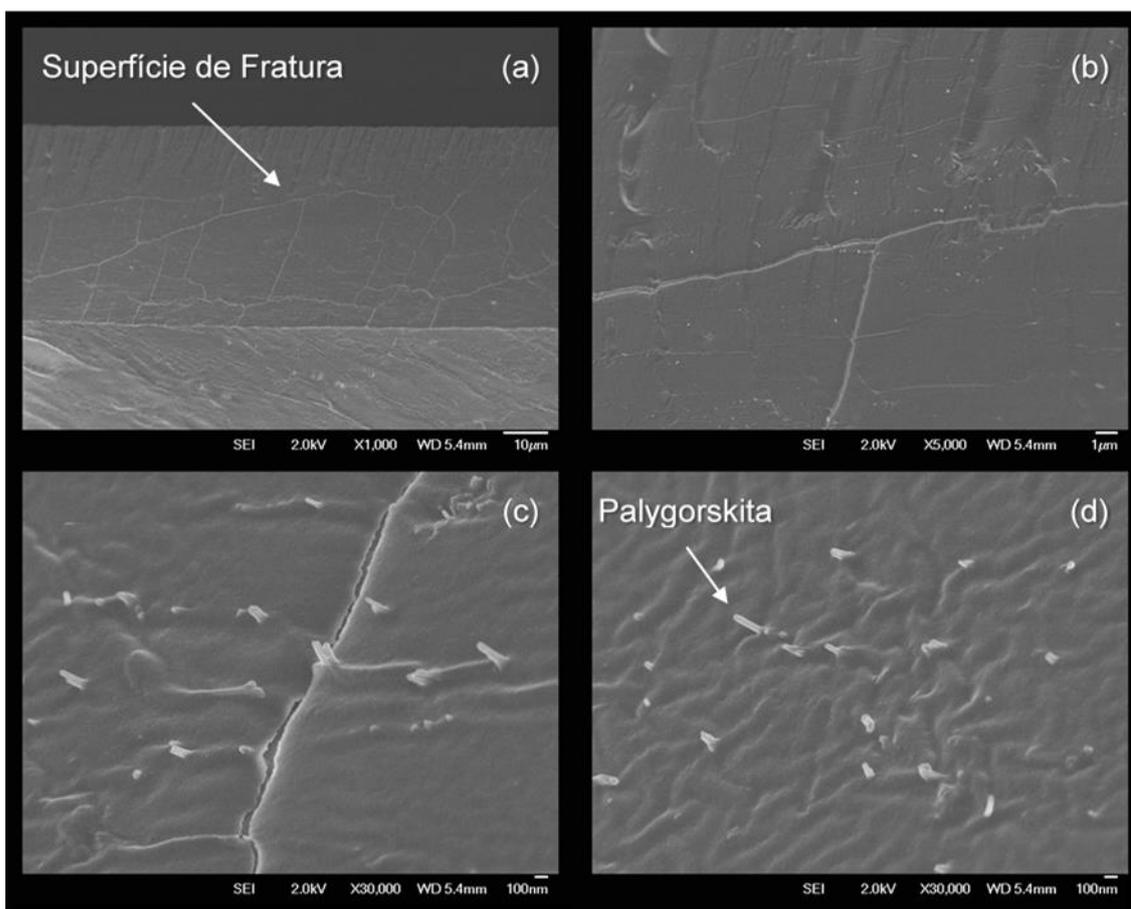


Figura 6.19 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 1% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x. Pôde-se observar uma boa distribuição e dispersão dos cristais de palygorskita por toda a superfície de fratura.

Para o compósito com 2,5% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC, Figura 6.20, é observado a presença de aglomerados e também cristais isolados na matriz de amido. Este efeito pode ter ocorrido devido a maior quantidade de reforço em solução e a consequente diminuição da distância partícula-partícula. A aglomeração dos cristais de PAL pode ter sido favorecida também pela sua grande área específica. É possível que estes aglomerados foram formados, durante a secagem da lâmina úmida no CC. Outra possível razão da presença de aglomerados na matriz de amido pode ter sido causada pelo tempo de sonicação ($t = 2$ min) que não foi suficiente para a total desaglomeração da PAL-Ag nesta concentração.

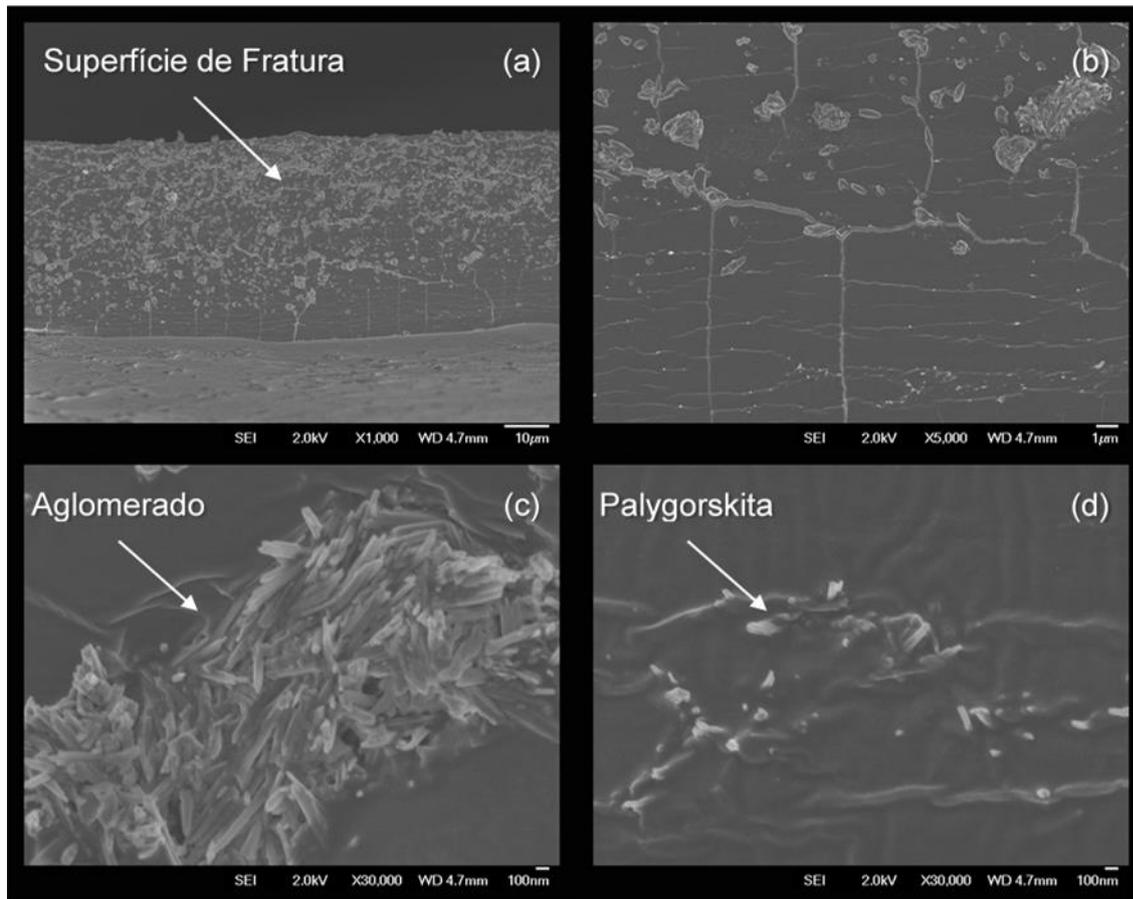


Figura 6.20 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 2,5% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x.

A microestrutura do compósitos com 5 % (m/m) foi muito semelhante àquela do filme com 2,5% (m/m) de PAL, em que o reforço está bem distribuído ao longo da espessura, porém com uma região com grande quantidade de aglomerados e outra com a PAL-Ag bem dispersa.

A Figura 6.21 mostra a superfície de fratura de compósitos produzidos por *casting* contínuo com 10% (m/m) de PAL-Ag. É notório a formação de aglomerados em toda a superfície de fratura do filme. Além disso, a quantidade destes aglomerados ao longo da espessura aumenta de uma superfície a outra, o que é um indício de que o grande teor de palygorskita, e sua grande tendência de aglomeração, permitiu a formação de aglomerados antes do processamento por *casting* contínuo.

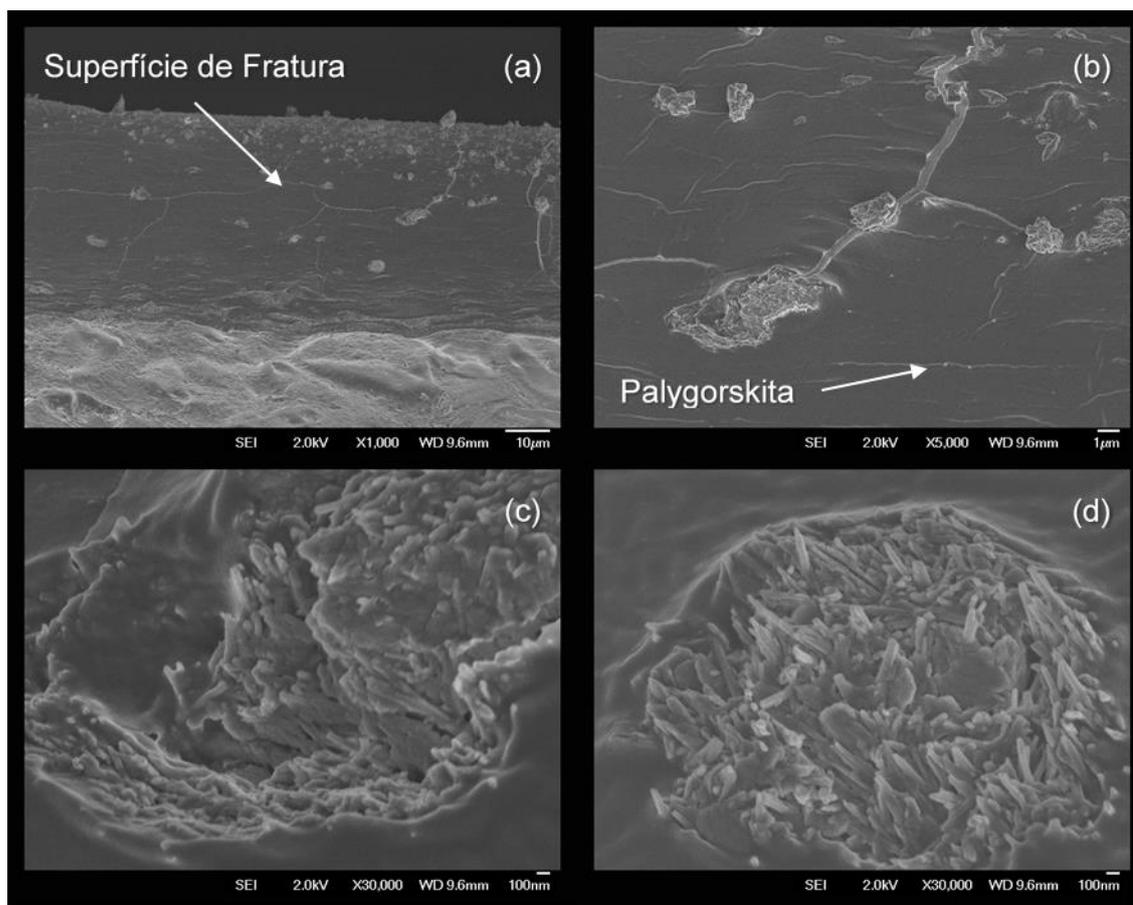


Figura 6.21 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 10% (m/m) de PAL-Ag obtido por CC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados pequenos ao longo de toda a espessura do filme.

As micrografias dos compósitos de amido/PAL-Ag obtidos por *casting* contínuo revelaram uma microestrutura única ao longo da espessura do filme. Foi possível a obtenção de filmes com microestrutura coesa com boa distribuição e dispersão do reforço. Entretanto, o aumento da concentração de argilomineral gera uma tendência crescente de aglomeração durante o processo de *casting* contínuo.

A Figura 6.22 e Figura 6.23 apresentam a superfície de fratura do filme de amido reforçado com 5% e 10% (m/m) de palygorskita obtido por *casting* convencional.

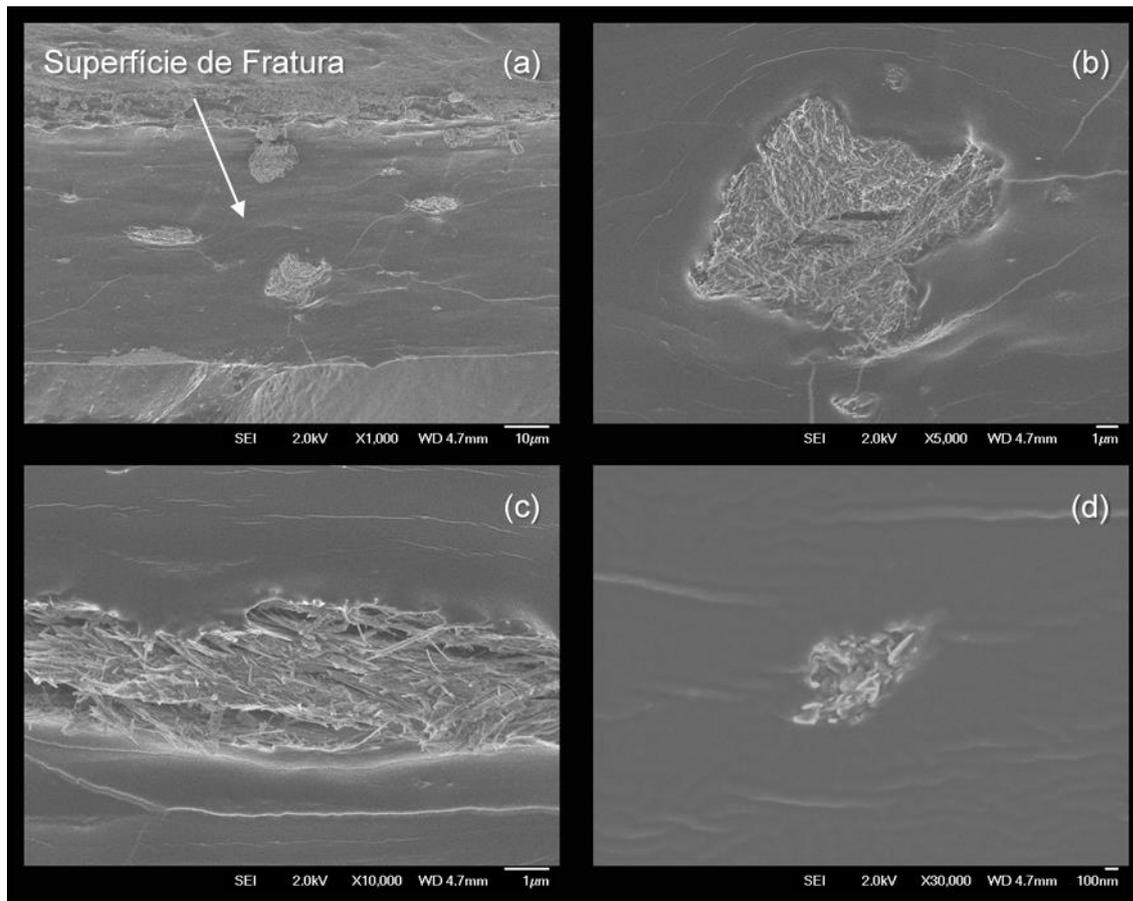


Figura 6.22 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 5% (m/m) de PAL-Ag obtido por CNC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 10000x; e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados grandes.

Estas micrografias revelaram uma microestrutura com aglomerados grandes distribuídos pela superfície de fratura. Este efeito de aglomeração é possivelmente acentuado pela pequena viscosidade da solução de 1% de amido em massa de água e ao longo tempo de secagem das soluções em temperatura de 40°C.

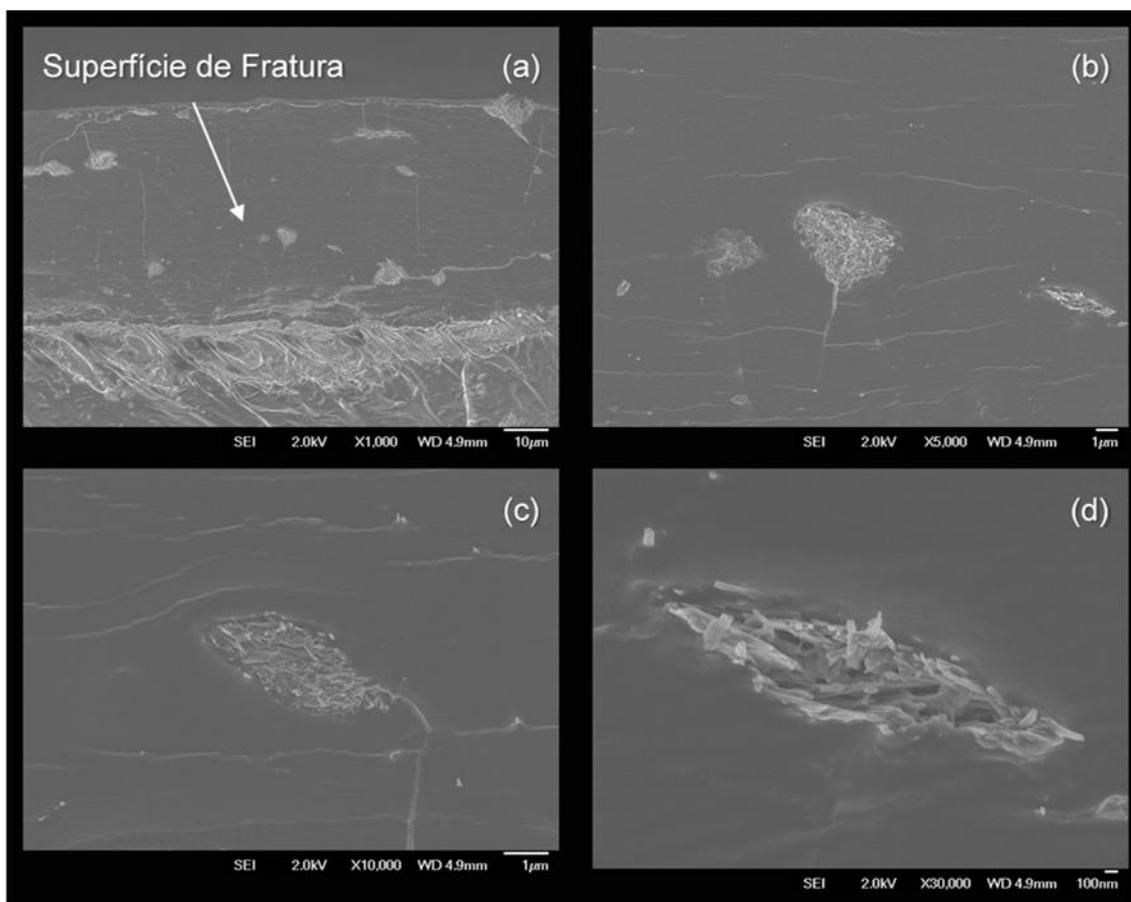


Figura 6.23 - Micrografia da região de fratura do filme de amido de milho com 30% (m/m) de glicerol e 10% (m/m) de PAL-Ag obtido por CNC: (a) 1000x; (b) 5000x; (c) 10000x; e (d) 30000x. Pôde-se observar a formação de aglomerados.

6.3.4 Caracterização mecânica

Os ensaios mecânicos de tração foram realizados para avaliar o efeito de reforço da PAL-Ag na matriz de amido. Os ensaios foram inicialmente realizados para os nanocompósitos com baixa concentração de PAL-Ag, contendo 0, 1 e 2,5% (m/m), haja vista a melhor dispersão da PAL-Ag nestas amostras. A Figura 6.24 apresenta a resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo elástico desses nanocompósitos.

É possível observar que a adição de 1% (m/m) de PAL-Ag não variou nenhuma propriedade mecânica do nanocompósito; entretanto, a adição de 2,5% (m/m) de PAL-Ag foi suficiente para aumentar ligeiramente a resistência a

tração de $1,5 \pm 0,3$ para $1,9 \pm 0,4$ MPa e o módulo elástico de $24,5 \pm 10,7$ para $82,5 \pm 31,9$ MPa em relação ao filme de amido puro, sem redução do alongamento na ruptura.

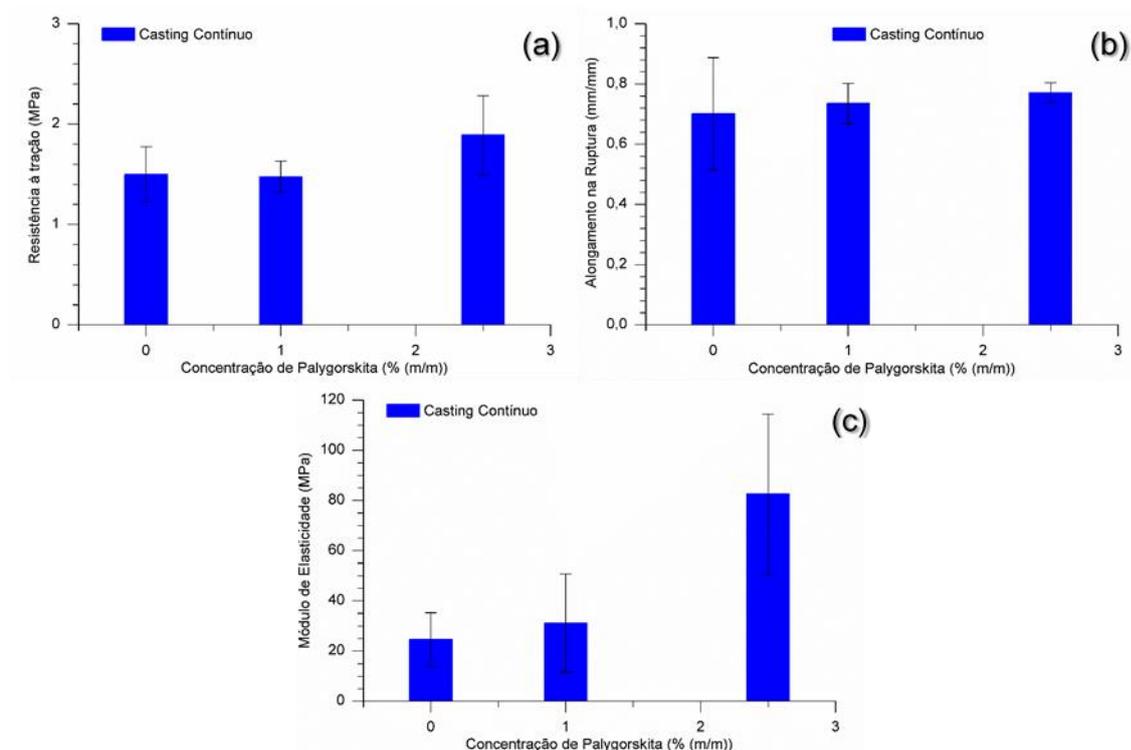


Figura 6.24 - Ensaio mecânico dos nanocompósitos com baixa concentração de PAL-Ag obtidos por CC: (a) Resistência à tração; (b) Alongamento na ruptura; (c) Módulo de elasticidade.

Com o intuito de avaliar as propriedades mecânicas dos compósitos com alta concentração de reforço, os ensaios de tração foram realizados para os filmes com 5 e 10 % m/m PAL-Ag, e os resultados foram comparados com aqueles dos filmes equivalentes produzidos por CNC. A Figura 6.25 apresenta a resistência a tração, alongamento na ruptura e módulo elástico dos compósitos.

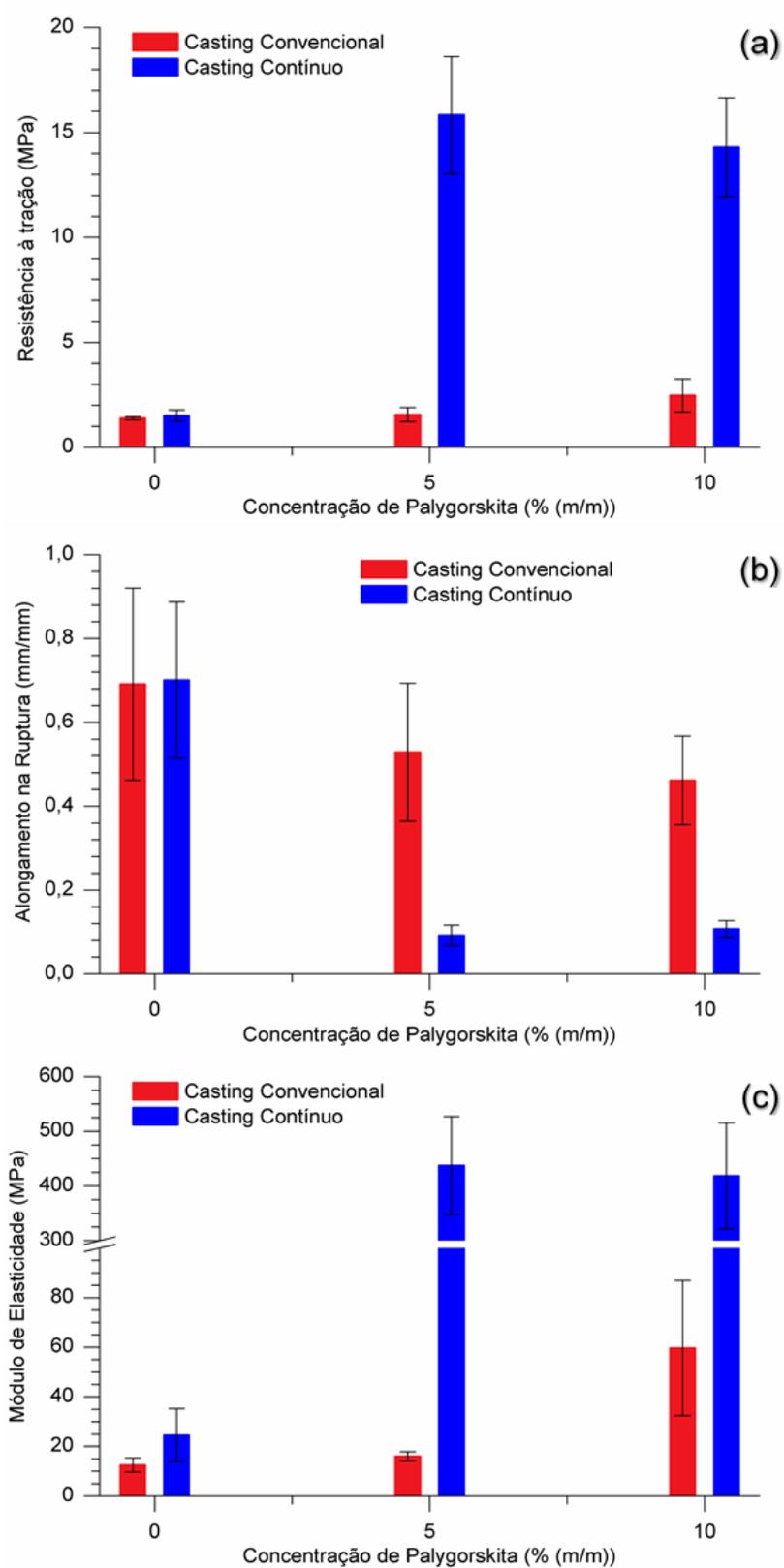


Figura 6.25 - Ensaio mecânico dos compósitos obtidos por CC e CNC: (a) Resistência à tração; (b) Alongamento na ruptura; (c) Módulo de elasticidade.

Os ensaios de tração revelaram, de maneira geral, que a adição de palygorskita em filme de amido aumentou a resistência a tração e o módulo elástico com a perda de alongamento na ruptura.

A resistência a tração dos filmes produzidos por *casting* contínuo aumentou drasticamente com a adição de palygorskita. O filme de amido puro, inicialmente com resistência à tração de $1,5 \pm 0,3$ MPa, passou a suportar uma tensão de $15,8 \pm 2,8$ MPa com a adição de 5% (m/m) de palygorskita. Isso representa um aumento significativo de 9,5 vezes na resistência do compósito em relação ao filme de amido sem adição de reforço. Este valor teve uma pequena queda para o compósito contendo 10% (m/m) de reforço, os quais atingiram uma resistência à tração de $14,3 \pm 2,3$ MPa.

Para os filmes obtidos por CNC, a resistência à tração também aumentou com a adição de PAL-Ag, com exceção do filme contendo 5% (m/m); no entanto, o aumento foi bem inferior ao obtido por CC. Este método de processamento resultou em filmes com resistência à tração máxima de $2,5 \pm 0,8$ MPa para adições de 10% (m/m) de reforço, o que significa um aumento de 1,8 vezes a resistência à tração do filme sem PAL-Ag.

Observa-se que o aumento de resistência foi acompanhado da redução do alongamento máximo para todos os compósitos. Para os filmes sem adição de PAL-Ag o alongamento se manteve em 70 ± 19 % e 69 ± 23 % para o CC e CNC, respectivamente. Com a adição de PAL-Ag, os filmes produzidos por CC perderam até 85% do alongamento para 10% (m/m) de reforço, enquanto que os filmes obtidos por CNC tiveram uma redução máxima de 33% do alongamento para o mesmo filme.

A variação de módulo elástico de todos os filmes teve um comportamento muito semelhante com aquele observado para a resistência à tração. Os filmes sem reforço obtiveram os módulos mais baixos, $12,5 \pm 2,8$ e $24,6 \pm 10,7$ MPa para o CC e CNC, respectivamente. Com a adição de PAL-Ag, o módulo de elasticidade aumentou para ambos os métodos de processamento. Os filmes obtidos por CNC atingiram um grande aumento de módulo elástico apenas com a adição de 10% (m/m) de PAL-Ag, atingindo um valor de $59,7 \pm 27,2$ MPa, que é 4,8 vezes maior do que encontrado para o filme

puro. Para o filme produzido por CC, o módulo de elasticidade teve um grande aumento com apenas 5% (m/m) de PAL-Ag, alcançando um valor de $437,4 \pm 89,4$ MPa, o que representa um aumento de 17,8 vezes em relação ao filme sem reforço.

Como base nestes resultados, é possível sugerir que a PAL-Ag reforçou de forma efetiva os filmes de amido a partir de concentrações de 5%, e que, com base nas caracterizações dos compósitos, uma melhor dispersão e distribuição da PAL-Ag nos filmes foi atingida com o *casting* contínuo. A maior dispersão e distribuição aumentaram o módulo elástico e a resistência mecânica dos compósitos. Uma observação importante é que os resultados dos ensaios de tração estão atrelados a uma dispersão incompleta da PAL-Ag na matriz de amido, haja vista que a MEV-FEG revelou a presença de aglomerados na estrutura dos filmes. Isto pode significar que maiores incrementos de módulo e resistência à tração poderão ser atingidos se a dispersão da PAL-Ag na matriz de amido for maximizada.

Uma possível explicação para o reforço mecânico observado nos compósitos com alta concentração de PAL-Ag, mesmo com formação de aglomerados, pode estar relacionada à boa interação entre o amido e a palygorskita, como observado nas micrografias de superfície de fratura criogênica. A boa interação permitem a transferência de carga da matriz polimérica para o argilomineral, que por sua vez resiste melhor a tensão aplicada ao compósito. A interação amido-palygorskita é explicada quimicamente pela presença de grupos silanol (Si-OH) na superfície dos argilominerais e grupos hidroxila (OH) nas cadeias de amilose e amilopectina, os quais formam ligações de hidrogênio entre matriz e reforço [81], [82].

O aumento da resistência mecânica é uma tendência já observada em nanocompósitos de amido/argila. A Tabela 3 apresenta resultados de resistência à tração (σ), módulo de elasticidade (E) e alongamento na ruptura (ϵ) para alguns sistemas amido/argila encontrados na literatura. É possível observar que as propriedades mecânicas dos filmes obtidos por CNC foram semelhantes àsquelas reportadas pela literatura, enquanto que os resultados dos filmes por CC foram superiores, o que evidencia as vantagens de se utilizar este método.

Tabela 3 - Propriedades mecânicas de diversos sistemas amido/argila. GLY = Glicerol; MMT = montmorilonita; SEP = Sepiolita;

Ref.	Composição	σ (MPa)	E (MPa)	ε (%)
[106]	Amido de milho + 30% GLY	5,0 ± 1,0	125 ± 4	31 ± 11
	Amido de milho + 30% GLY + 10% Caulim	5,3 ± 0,3	163 ± 3	26 ± 5
[107]	Amido de milho + 20% GLY + 5% MMT	9,2	131,5	25,2
	Amido de batata + 20% GLY + 5% MMT	2,4	19,1	84,8
[108]	Amido de trigo + 6% (m/m) SEP	3,0 ± 0,1	67,3 ± 2,3	31,0 ± 1,0
	Amido de trigo + 6% (m/m) MMT	1,9 ± 0,1	39,2 ± 1,4	21,0 ± 0,8
[109]	Amido de mandioca + 30% GLY	3,2 ± 0,6	13,5 ± 0,8	69,1 ± 0,6
	Amido de mandioca + 30% GLY + 5% Bentonita	6,4 ± 0,8	48,5 ± 0,6	58,8 ± 0,5

6.3.5 Atividade antimicrobiana dos nanocompósitos

A Figura 6.26 e Figura 6.27 apresentam os ensaios de atividade antimicrobiana contra a bactéria gram-negativa *E. coli* para os filmes obtidos por CC e CNC, respectivamente. Embora a PAL-Ag tenha apresentado atividade antimicrobiana para ambos os micro-organismos (Figura 6.10 e Figura 6.11), os nanocompósitos amido/PAL-Ag, de maneira geral, não apresentaram atividade antimicrobiana por difusão, nem por contato, com exceção de casos isolados indicados na Figura 6.30.

Os íons Ag^+ foram mais eficientes para inibir a bactéria Gram-positiva *S. aureus* devido a formação de um halo, em contraste da atividade antimicrobiana por contato, observado para a bactéria Gram-negativa *E. coli*.

Estes resultados, entretanto, não condizem com os encontrados na literatura [102], [110], em que o efeito bactericida dos íons Ag^+ é muito mais pronunciado em bactérias Gram-negativas do que em Gram-positivas devido a menor espessura da membrana celular. Uma espessura menor da parede celular facilita a difusão dos íons Ag^+ para o interior da bactéria, o que resulta na inibição do crescimento ou morte do micro-organismo [101], [103].

Estes resultados indicam que a quantidade de íons Ag^+ presentes nos nanocompósitos, mesmo para a máxima concentração de palygorskita incorporada nos filmes, está no limiar de inibir o crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus* de maneira efetiva. O crescimento das bactérias indica que a quantidade de argilomineral adicionada aos filmes não se encontra acima da concentração inibitória mínima para o crescimento (MIC), sendo sugerido a exploração de filmes com maior teor de PAL-Ag na matriz de amido ou ainda a maior incorporação de íons Ag^+ na superfície da palygorskita.

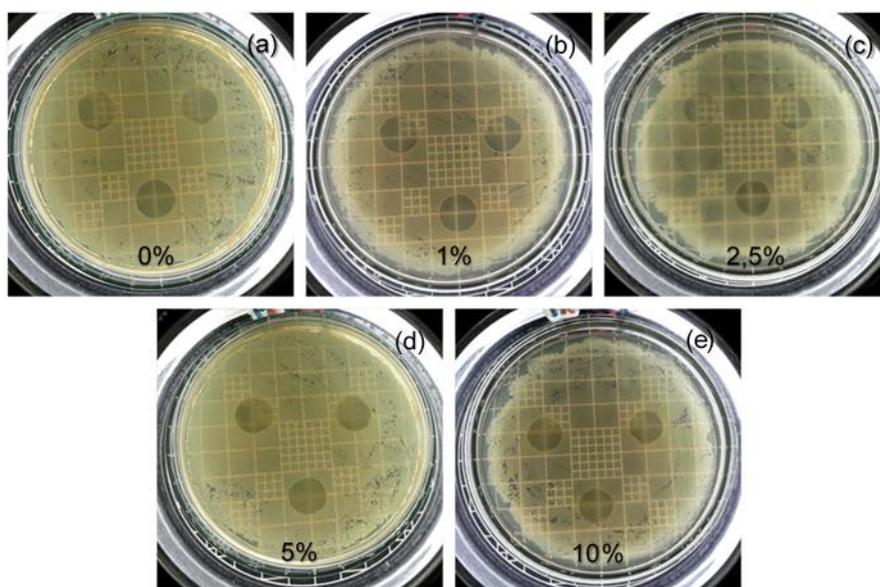


Figura 6.26 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CC contra *E. coli*: filmes com (a) 0%; (b) 1%; (c) 2,5%; (d) 5%; e (e) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% glicerol.

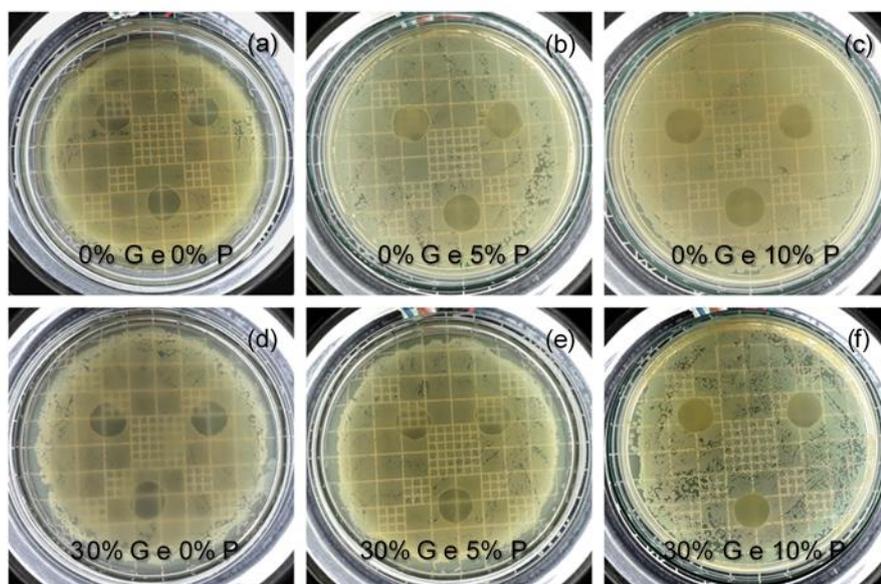


Figura 6.27 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CNC contra *E. coli*: filmes com (a) 0%; (b) 5%; e (c) 10% de PAL-Ag sem glicerol, e (d) 0%; (e) 5% (m/m); e filmes com (f) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol.

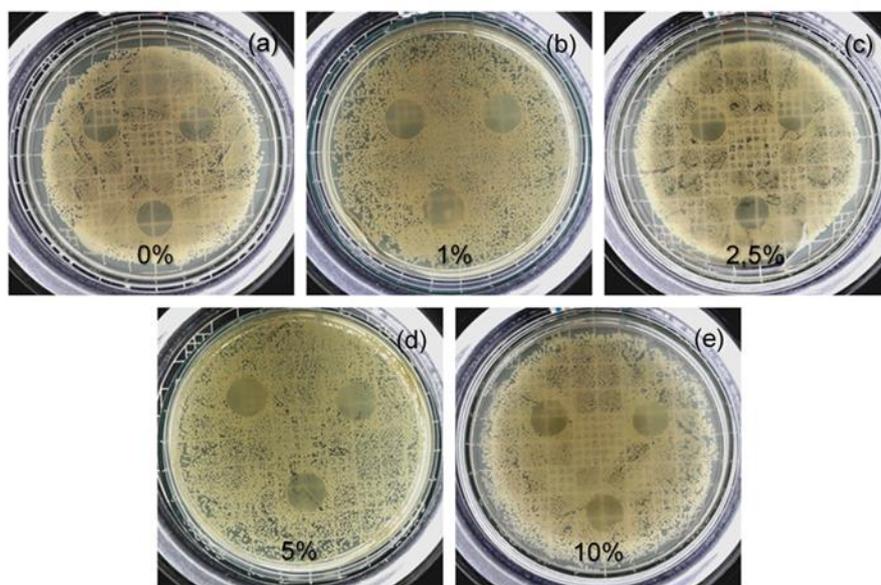


Figura 6.28 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CC contra *S. aureus*: filmes com (a) 0%; (b) 1%; (c) 2,5%; (d) 5%; e (e) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol.

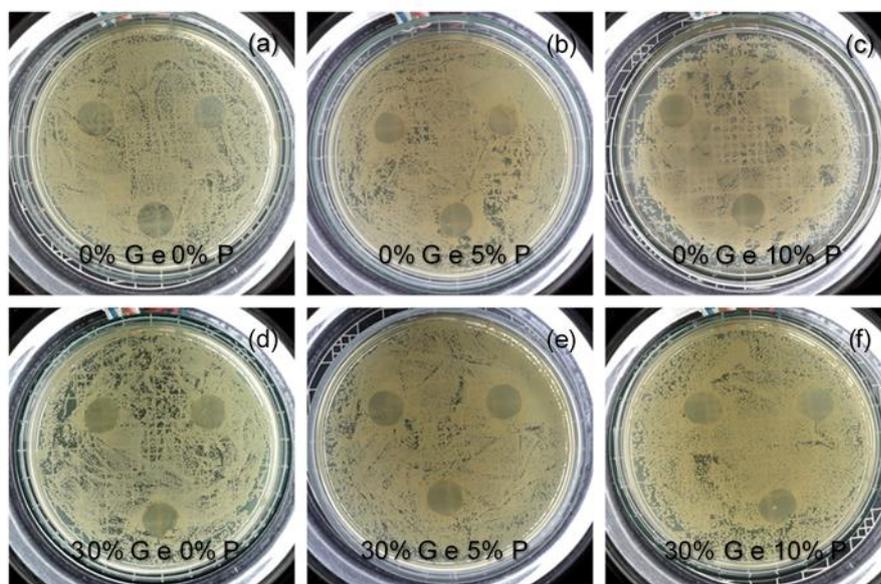


Figura 6.29 - Atividade antimicrobiana dos filmes obtidos por CNC contra *S. aureus*: filmes com (a) 0%; (b) 5%; e (c) 10% de PAL-Ag sem glicerol, e filmes com (d) 0%; (e) 5% (m/m); e (f) 10% (m/m) de PAL-Ag e 30% de glicerol.

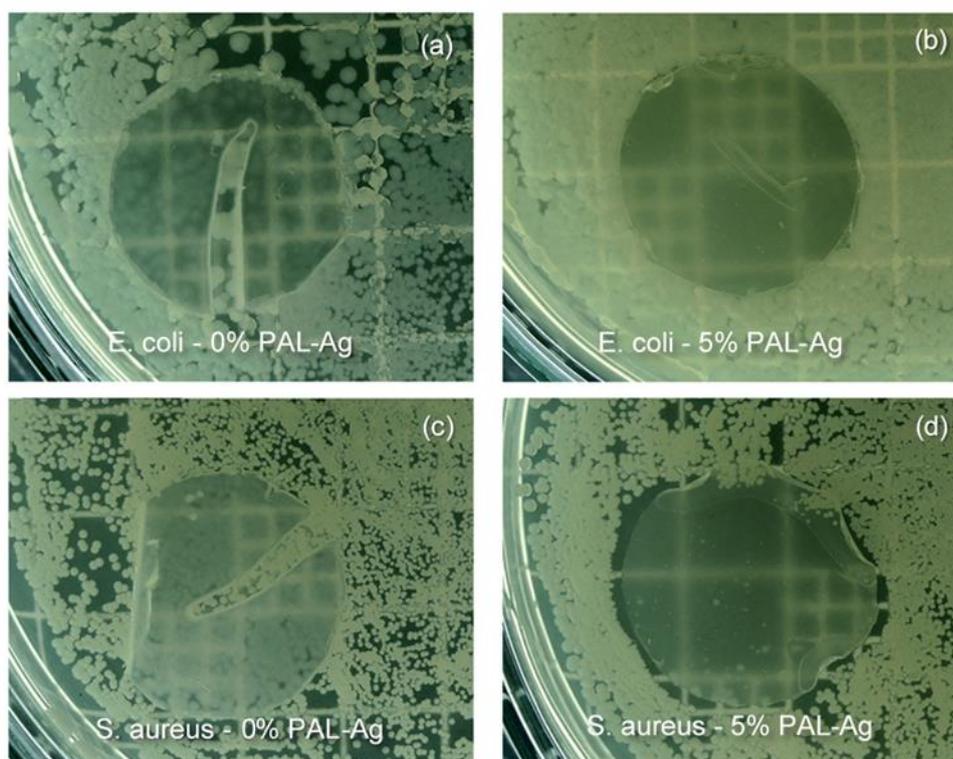


Figura 6.30 - Diferença entre as atividades antimicrobianas: (a) 0% PAL-Ag; e (b) 5% PAL-Ag contra *E. coli* e (c) 0% PAL-Ag e (d) 5% PAL-Ag contra *S. aureus*.

7 CONCLUSÕES

A incorporação de prata em palygorskita foi realizada com sucesso, sendo que a adsorção de íons Ag^+ no argilomineral ocorre em duas etapas. Ambas as etapas são dominadas pela cinética de pseudo-segunda ordem e pela isoterma de Langmuir. O tamanho dos cristais se mantém até 3 horas de adsorção, atingindo um teor de íons Ag^+ de $5,28 \text{ mg g}^{-1}$. A partir desse tempo, o comprimento do cristal é reduzido gradualmente até atingir $0,44 \pm 0,23 \text{ }\mu\text{m}$, e teor de íons Ag^+ no equilíbrio de $9,56 \text{ mg g}^{-1}$ em 24 horas de adsorção.

Os resultados dos ensaios de atividade antimicrobiana evidenciaram o grande potencial da palygorskita modificada com íons Ag^+ . O argilomineral modificado apresentou atividade antimicrobiana satisfatória contra as bactérias *E. coli* e *S. aureus*.

Os filmes de amido contendo argilomineral apresentaram uma redução de transparência a luz visível com o aumento da concentração de PAL-Ag. O mesmo efeito, porém mais intenso, foi observado para a região do ultravioleta, em que a adição de palygorskita aumentou drasticamente a absorção de radiação UVA, UVB e UVC.

A incorporação da PAL-Ag em matriz de amido se manteve relativamente bem dispersa até concentrações de 5% (m/m). Para concentrações maiores de argilomineral, foi observado que os cristais de palygorskita se aglomeram. Foi identificado ainda uma ótima interação entre PAL-Ag/amido, a qual foi atribuída a formação de ligações de hidrogênio entre reforço e matriz.

A palygorskita aumentou as propriedades mecânicas dos filmes de amido produzidos por *casting* contínuo e não contínuo. Os filmes processados por *casting* contínuo apresentaram resistência à tração ($15,8 \pm 2,8 \text{ MPa}$) e módulo elástico ($437,4 \pm 89,4 \text{ MPa}$) superiores aos filmes produzidos por *casting* convencional ($2,5 \pm 0,8 \text{ MPa}$ e $59,7 \pm 27,2 \text{ MPa}$, respectivamente). O inverso foi observado para o alongamento na ruptura, em que os nanocompósitos produzidos por *casting* não contínuo tiveram uma redução menor na deformação máxima (33%) do que os obtidos por *casting* contínuo (85%).

Os nanocompósitos de amido/PAL-Ag não foram capazes de impedir o crescimento das bactérias *E. coli* e *S. aureus* de forma consistente, o que pode ter sido ao fato da concentração de PAL-Ag utilizada estar abaixo da concentração inibitória mínima para o crescimento bacteriano.

8 SUGESTÕES PARA FUTUROS TRABALHOS

As seguintes sugestões de trabalhos futuros são apresentadas para dar continuidade a este trabalho de mestrado:

1. Estudar filmes de amido com adição de palygorskita com íons de prata em teores acima de 10%;
2. Avaliar nanocompósitos de palygorskita com íons de prata em outras matrizes poliméricas de fonte renovável;
3. Avaliar nanocompósitos de matriz de amido reforçada com outros argilominerais fibrosos modificados com íons Ag^+ ;
4. Realizar ensaios de biodegradação nos nanocompósitos contendo a PAL-Ag;
5. Realizar um estudo comparativo de armazenamento de alimentos utilizando embalagens convencionais e o nanocompósito amido/PAL-Ag.

9 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Appendini and J. H. Hotchkiss, "Review of antimicrobial food packaging," *Innov. Food Sci. Emerg. Technol.*, vol. 3, no. 2, pp. 113–126, Jun. 2002.
- [2] R. Dobrucka and R. Cierpiszewski, "Active and intelligent packaging food - research and development - a review," *Pol. J. Food Nutr. Sci.*, vol. 64, no. 1, pp. 7–15, 2014.
- [3] M. Hosseinejad, "Active packaging for food applications - a review," *Int. J. Adv. Biol. Biomed. Res.*, vol. 2, no. 4, pp. 1174–1180, Apr. 2014.
- [4] V. Kechichian, "Adição de ingredientes antimicrobianos em filmes biodegradáveis à base de fécula de mandioca," Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia), Universidade de São Paulo, São Paulo, 2007.
- [5] V. B. V. Maciel, T. T. Franco, and C. M. P. Yoshida, "Sistemas inteligentes de embalagens utilizando filmes de quitosana como indicador colorimétrico de temperatura," *Polímeros*, vol. 22, no. 4, pp. 318–324, 2012.
- [6] A. Pacquit *et al.*, "Development of a smart packaging for the monitoring of fish spoilage," *Food Chem.*, vol. 102, no. 2, pp. 466–470, Jan. 2007.
- [7] J. A. Cavallo, M. C. Strumia, and C. G. Gomez, "Preparation of a milk spoilage indicator adsorbed to a modified polypropylene film as an attempt to build a smart packaging," *J. Food Eng.*, vol. 136, pp. 48–55, Sep. 2014.
- [8] A. L. Inconato, G. G. Buonocore, A. Conte, M. Lavorgna, and M. A. D. Nobile, "Active systems based on silver-montmorillonite nanoparticles embedded into bio-based polymer matrices for packaging applications," *J. Food Prot.*, vol. 73, no. 12, pp. 2256–2262, Dec. 2010.
- [9] A. R. F. e Moraes, L. E. R. Gouveia, N. de F. F. Soares, M. M. de S. Santos, and M. P. J. C. Gonçalves, "Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano na conservação de manteiga Development and evaluation of antimicrobial film on butter conservation," *Food Sci. Technol.*, vol. 27, pp. 33–36, Aug. 2007.
- [10] A. R. F. e Moraes, M. C. T. R. Vidigal, N. de F. F. Soares, L. P. de Moraes, N. R. de Melo, and M. P. J. Gonçalves, "Desenvolvimento e avaliação de filme antimicrobiano aromatizado para aplicação em massa de pastel," *Ciênc. Rural*, vol. 41, no. 3, pp. 537–543, Mar. 2011.
- [11] L. A. Savas and M. Hancer, "Montmorillonite reinforced polymer nanocomposite antibacterial film - sciencedirect," *Appl. Clay Sci.*, vol. 108, pp. 40–44, 2015.

- [12] J. Wyrwa and A. Barska, "Innovations in the food packaging market: active packaging," *Eur. Food Res. Technol.*, vol. 243, no. 10, pp. 1681–1692, Oct. 2017.
- [13] H. M. C. de Azeredo, "Antimicrobial nanostructures in food packaging," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 30, no. 1, pp. 56–69, Mar. 2013.
- [14] R. Shemesh *et al.*, "LDPE/clay/carvacrol nanocomposites with prolonged antimicrobial activity," *J. Appl. Polym. Sci.*, vol. 132, no. 2, p. n/a-n/a, Jan. 2015.
- [15] E. Corradini, C. Lotti, E. S. de Medeiros, A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, and L. H. C. Mattoso, "Estudo comparativo de amidos termoplásticos derivados do milho com diferentes teores de amilose," *Polímeros*, vol. 15, no. 4, pp. 268–273, Nov. 2005.
- [16] A. Benedict, M. M. Mathew, J. Sathyan, and J. Thomas, "Buccal film: an emerging technology for oral drug delivery," *Int. J. Pharm. Pharm. Res.*, vol. 9, no. 3, p. 10, 2017.
- [17] P. M. Amin, A. B. Gangurde, and P. V. Alai, "Oral film technology: challenges and future scope for pharmaceutical industry," *Int. J. Pharm. Pharm. Res.*, vol. 3, no. 3, p. 21, 2015.
- [18] I. S. Mello, M. A. de Carvalho, J. N. Ferreira, J. M. Cogo, R. A. R. da Silva, and D. L. Guerra, "Revisão sobre argilominerais e suas modificações estruturais com ênfase em aplicações tecnológicas e adsorção – uma pesquisa inovadora em universidades," *Rev. Ciênc. Agro-Ambient. Alta Floresta*, vol. 9, no. 1, pp. 141–152, 2011.
- [19] É. Teixeira-Neto and Â. A. Teixeira-Neto, "Modificação química de argilas: desafios científicos e tecnológicos para obtenção de novos produtos com maior valor agregado," *Quím. Nova*, vol. 32, no. 3, pp. 809–817, 2009.
- [20] A. C. V. Coelho, P. de S. Santos, and H. de S. Santos, "Argilas especiais: o que são, caracterização e propriedades," *Quím. Nova*, vol. 30, no. 1, pp. 146–152, Feb. 2007.
- [21] L. J. Poppe, V. F. Paskevich, J. C. Hathaway, and D. S. Blackwood, "A laboratory manual for x-ray powder diffraction: chlorite group," *U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041*. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/chlor.htm>. [Accessed: 10-Nov-2017].
- [22] A. B. da Luz and S. L. M. de Almeida, "Argila - atapulgita e sepiolita," in *Rochas e Minerais Industriais*, 2nd ed., CETEM, 2005, p. 990.
- [23] A. B. da Luz, S. L. M. de Almeida, and L. T. S. Ramos, "Estudos tecnológicos para aproveitamento da Atapulgita de Guadalupe - PI," 1988.

- [24] M. Brandt Neto, "O grupo Bauru na região centro-norte do estado de São Paulo," Tese (Doutorado), Universidade de São Paulo, São Paulo, 1984.
- [25] A. R. V. Silva and H. C. Ferreira, "Argilas bentoníticas: conceitos, estruturas, propriedades, usos industriais, reservas, produção e produtores/fornecedores nacionais e internacionais," *Rev. Eletrônica Mater. E Process.*, vol. 3, no. 2, pp. 26–35, 2008.
- [26] P. S. Santos and H. S. Santos, "Ocorrências brasileiras de argilas contendo argilo minerais do grupo das hormitas (paligorskita – atapulgita – sepiolita)," *Cerâmica*, vol. 30, pp. 319–336, 1984.
- [27] J. Pereira Neto, S. L. M. de Almeida, and R. de M. Carvalho, "Atapulgita do Piauí para a indústria farmacêutica," *Tecnol. Miner.*, vol. 64, no. 1, pp. 1–22, 1993.
- [28] A. Preisinger, "Sepiolite and related compounds: its stability and application," *Clays Clay Miner.*, vol. 10, no. 1, pp. 365–371, 1961.
- [29] V. V. Nasedkin, N. M. Boeva, I. A. Garbuzova, M. V. Kovalchuk, and A. L. Vasiliev, "The crystal structure and chemistry of several palygorskite samples with different geneses," *Crystallogr. Rep.*, vol. 54, no. 5, p. 884, Sep. 2009.
- [30] E. Galan, "Properties and applications of palygorskite-sepiolite clays," *Clay Miner.*, vol. 31, no. 4, pp. 443–453, 2016.
- [31] V. Gionis, G. H. Kacandes, I. D. Kastritis, and G. D. Chryssikos, "On the structure of palygorskite by mid- and near-infrared spectroscopy," *Am. Mineral.*, vol. 91, no. 7, pp. 1125–1133, Jul. 2006.
- [32] K. C. M. Xavier, E. C. S. Filho, M. S. F. Santos, M. R. M. C. Santos, and A. B. da Luz, "Caracterização mineralógica, morfológica e de superfície da atapulgita de Guadalupe-PI," *HOLOS*, vol. 5, no. 0, pp. 60–70, Oct. 2012.
- [33] M. Suárez, E. García-Romero, M. S. del Río, P. Martinetto, and E. Dooryhée, "The effect of the octahedral cations on the dimensions of the palygorskite cell," *Clay Miner.*, vol. 42, no. 3, pp. 287–297, Sep. 2007.
- [34] Coastal and Marine Geology Program, "U. S. Geological Survey Open-File Report 01-041: Sepiolite and Palygorskite," 2001. [Online]. Available: <https://pubs.usgs.gov/of/2001/of01-041/htmldocs/clays/seppaly.htm>. [Accessed: 07-Apr-2019].
- [35] J. E. Post and P. J. Heaney, "Synchrotron powder X-ray diffraction study of the structure and dehydration behavior of palygorskite," *Am. Mineral.*, vol. 93, no. 4, pp. 667–675, Apr. 2008.
- [36] V. P. Gimenez and L. C. Bertolino, "Ativação ácida da atapulgita de Guadalupe (PI) para clarificação de óleos," Jul. 2012.

- [37] A. C. S. da Costa, "Caracterização de atapulgita visando aplicação para reforço de materiais poloméricos," Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais), Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2011.
- [38] M. L. de gois da Silva, "Obtenção e caracterização de argila piauiense paligorsquita (atapulgita) organofilizada para uso em formulações cosméticas," Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas), Universidade Federal do Piauí, Teresina, 2011.
- [39] R. Farouq and N. S. Yousef, "Equilibrium and Kinetics Studies of adsorption of Copper (II) Ions on Natural Biosorbent," 2015.
- [40] S. Lagergren, "Zur Theorie der Sogenannten Adsorption Gelöster Stoffe, Kungliga Svenska Vetenskapsakademiens," *Handlingar*, vol. 24, no. 4, pp. 1–39, 1898.
- [41] Y.-S. Ho, "Review of second-order models for adsorption systems," *J. Hazard. Mater.*, vol. 136, no. 3, pp. 681–689, Aug. 2006.
- [42] V. Vadivelan and K. V. Kumar, "Equilibrium, kinetics, mechanism, and process design for the sorption of methylene blue onto rice husk," *J. Colloid Interface Sci.*, vol. 286, no. 1, pp. 90–100, Jun. 2005.
- [43] S. H. Imam, G. M. Glenn, and E. Chiellini, "Utilization of biobased polymers in food packaging: assessment of materials, production and commercialization," in *Emerging food packaging technologies*, Woodhead Publishing, 2012, pp. 435–468.
- [44] J. N. BeMiller and R. L. Whistler, *Starch: Chemistry and Technology*, 3rd ed. London: Academic Press, 2009.
- [45] D. Le Corre, J. Bras, and A. Dufresne, "Starch Nanoparticles: A Review," *Biomacromolecules*, vol. 11, no. 5, pp. 1139–1153, May 2010.
- [46] H. Ibrahim, "Characteristics of corn starch-based composites reinforced with flax and date palm fibers," Tese (Doutorado), Cairo University, Giza, 2012.
- [47] H. Li *et al.*, "Application of the molecular combing technique to starch granules," *Mol. Basel Switz.*, vol. 14, no. 10, pp. 4079–4086, Oct. 2009.
- [48] R. C. R. Souza and C. T. Andrade, "Investigation of corn starch gelatinization and extrusion processes," *Polímeros*, vol. 10, no. 1, pp. 24–30, Mar. 2000.
- [49] T. L. Barsby, A. M. Donald, and P. J. Frazier, *Starch: Advances in Structure and Function*. Royal Society of Chemistry, 2001.

- [50] J. H. Clark *et al.*, "Green chemistry and the biorefinery: a partnership for a sustainable future," *Green Chem.*, vol. 8, no. 10, pp. 853–860, Oct. 2006.
- [51] A. Lovegrove *et al.*, "Role of polysaccharides in food, digestion, and health," *Crit. Rev. Food Sci. Nutr.*, vol. 57, no. 2, pp. 237–253, Jan. 2017.
- [52] A. A. Ragheb, I. Abd El-Thalouth, and S. Tawfik, "Gelatinization of Thermally Treated Starch Mixed with Sodium Hydroxide in the Solid State," *Starch - Stärke*, vol. 48, no. 2, pp. 57–64, Jan. 1996.
- [53] L. Yu and G. Christie, "Microstructure and mechanical properties of orientated thermoplastic starches," *J. Mater. Sci.*, vol. 40, no. 1, pp. 111–116, Jan. 2005.
- [54] M. G. A. Vieira, M. A. da Silva, L. O. dos Santos, and M. M. Beppu, "Natural-based plasticizers and biopolymer films: A review," *Eur. Polym. J.*, vol. 47, no. 3, pp. 254–263, Mar. 2011.
- [55] E. L. de Souza, T. L. M. Stamford, E. de O. Lima, V. N. Trajano, B. Filho, and J. Maria, "Antimicrobial effectiveness of spices: an approach for use in food conservation systems," *Braz. Arch. Biol. Technol.*, vol. 48, no. 4, pp. 549–558, Jul. 2005.
- [56] L. M. de Oliveira and P. A. P. L. V. de Oliveira, "Revisão: principais agentes antimicrobianos utilizados em embalagens plásticas," *Braz. J. Food Technol.*, vol. 7, no. 2, pp. 161–165, 2004.
- [57] S. Quintavalla and L. Vicini, "Antimicrobial food packaging in meat industry," *Meat Sci.*, vol. 62, no. 3, pp. 373–380, Nov. 2002.
- [58] K. T. Lee, "Quality and safety aspects of meat products as affected by various physical manipulations of packaging materials," *Meat Sci.*, vol. 86, no. 1, pp. 138–150, Sep. 2010.
- [59] S. de S. Montes, L. G. Santana-Neta, and R. S. Cruz, "Óleos essenciais em embalagens para alimentos - Revisão de literatura de 2000 a 2012.," *Rev. Eletrônica Perspect. Ciênc. E Tecnol. - ISSN 1984-5693*, vol. 5, no. 1–2, p. 1, Oct. 2014.
- [60] S.-Y. Sung *et al.*, "Antimicrobial agents for food packaging applications," *Trends Food Sci. Technol.*, vol. 33, no. 2, pp. 110–123, Oct. 2013.
- [61] R. Ahvenainen, *Novel Food Packaging Techniques*, 1st ed. Woodhead Publishing, 2003.
- [62] I. Majid, G. Ahmad Nayik, S. Mohammad Dar, and V. Nanda, "Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective," *J. Saudi Soc. Agric. Sci.*, Nov. 2016.

- [63] C. Rauwendaal, *Polymer Extrusion*, 5th ed. Munich : Cincinnati: Hanser, 2014.
- [64] P. J. P. Espitia, W.-X. Du, R. de J. Avena-Bustillos, N. de F. F. Soares, and T. H. McHugh, "Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review," *Food Hydrocoll.*, vol. 35, pp. 287–296, Mar. 2014.
- [65] A. Manrich, F. K. V. Moreira, C. G. Otoni, M. V. Lorevice, M. A. Martins, and L. H. C. Mattoso, "Hydrophobic edible films made up of tomato cutin and pectin," *Carbohydr. Polym.*, vol. 164, pp. 83–91, May 2017.
- [66] S. Karki, H. Kim, S.-J. Na, D. Shin, K. Jo, and J. Lee, "Thin films as an emerging platform for drug delivery," *Asian J. Pharm. Sci.*, vol. 11, no. 5, pp. 559–574, Oct. 2016.
- [67] R. P. Dixit and S. P. Puthli, "Oral strip technology: overview and future potential," *J. Controlled Release*, vol. 139, no. 2, pp. 94–107, Oct. 2009.
- [68] J. O. Morales and J. T. McConville, "Manufacture and characterization of mucoadhesive buccal films," *Eur. J. Pharm. Biopharm.*, vol. 77, no. 2, pp. 187–199, Feb. 2011.
- [69] S. Thomas, R. Muller, and J. Abraham, Eds., *Rheology and Processing of Polymer Nanocomposites*, 1st ed. Hoboken, New Jersey: Wiley-Blackwell, 2016.
- [70] F. Levy Neto and L. C. Pardini, *Compósitos estruturais: ciência e tecnologia*, 1st ed. São Paulo: Edgard Blucher, 2006.
- [71] W. D. Callister Jr. and D. G. Rethwisch, *Materials Science and Engineering: An Introduction*, 9th ed. Hoboken, NJ: Wiley, 2013.
- [72] H. M. C. de Azeredo, "Nanocomposites for food packaging applications," *Food Res. Int.*, vol. 42, no. 9, pp. 1240–1253, Nov. 2009.
- [73] S. Yildirim *et al.*, "Active Packaging Applications for Food," *Compr. Rev. Food Sci. Food Saf.*, vol. 17, no. 1, pp. 165–199, Jan. 2018.
- [74] F. Benhacine, A. siham Hadj-Hamou, and A. Habi, "Development of long-term antimicrobial poly (ϵ -caprolactone)/silver exchanged montmorillonite nanocomposite films with silver ion release property for active packaging use," *Polym. Bull.*, vol. 73, no. 5, pp. 1207–1227, May 2016.
- [75] B. de L. Novo, L. C. Bertolino, and K. M. A. Simões, "Beneficiamento e caracterização tecnológica da palygorskita do Piauí para aplicação como absorvedor de metais pesados," *Jorn. Iniciaç. Científica*, pp. 46–50, 2016.

- [76] A. M. Oliveira *et al.*, "Brazilian Palygorskite as Adsorbent for Metal Ions from Aqueous Solution—Kinetic and Equilibrium Studies," *Water. Air. Soil Pollut.*, vol. 224, no. 9, p. 1687, Sep. 2013.
- [77] B. de L. Novo, L. C. Bertolino, and K. M. A. Simões, "Estudo termodinâmico de adsorção e dessorção de chumbo e cádmio em efluentes sintéticos utilizando a palygorskita como adsorvente," in *CETEM*, Rio de Janeiro, 2017, vol. 25, p. 5.
- [78] D. Zhao, J. Zhou, and N. Liu, "Preparation and characterization of Mingguang palygorskite supported with silver and copper for antibacterial behavior," *Appl. Clay Sci.*, vol. 33, no. 3, pp. 161–170, Aug. 2006.
- [79] F. Dong, G. Li, Z. Sun, G. Shen, Q. Feng, and Q. Dai, "Preparation and antimicrobial ability of natural porous antibacterial materials," *J. Cent. South Univ. Technol.*, vol. 12, no. 4, pp. 370–375, Aug. 2005.
- [80] A. C. S. Alcântara, M. Darder, P. Aranda, and E. Ruiz-Hitzky, "Polysaccharide–fibrous clay bionanocomposites," *Appl. Clay Sci.*, vol. 96, pp. 2–8, Jul. 2014.
- [81] N. Ristolainen, P. Heikkilä, A. Harlin, and J. Seppälä, "Poly(vinyl alcohol) and Polyamide-66 Nanocomposites Prepared by Electrospinning," *Macromol. Mater. Eng.*, vol. 291, no. 2, pp. 114–122, Feb. 2006.
- [82] I. U. Unalan, G. Cerri, E. Marcuzzo, C. A. Cozzolino, and S. Farris, "Nanocomposite films and coatings using inorganic nanobuilding blocks (NBB): current applications and future opportunities in the food packaging sector," *RSC Adv.*, vol. 4, no. 56, pp. 29393–29428, Jul. 2014.
- [83] S. Brunauer, P. H. Emmett, and E. Teller, "Adsorption of Gases in Multimolecular Layers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 60, no. 2, pp. 309–319, Feb. 1938.
- [84] L. G. Joyner, E. P. Barrett, and R. Skold, "The Determination of Pore Volume and Area Distributions in Porous Substances. II. Comparison between Nitrogen Isotherm and Mercury Porosimeter Methods," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 73, no. 7, pp. 3155–3158, Jul. 1951.
- [85] A. W. Bauer, W. M. Kirby, J. C. Sherris, and M. Turck, "Antibiotic susceptibility testing by a standardized single disk method," *Am. J. Clin. Pathol.*, vol. 45, no. 4, pp. 493–496, Apr. 1966.
- [86] R. N. Oliveira, W. Acchar, G. de A. Soares, and L. S. Barreto, "The increase of surface area of a Brazilian palygorskite clay activated with sulfuric acid solutions using a factorial design," *Mater. Res.*, vol. 16, no. 4, pp. 924–928, Aug. 2013.
- [87] D. dos S. Soares, C. S. Fernandes, A. C. S. da Costa, F. N. Raffin, W. Acchar, and T. F. A. de L. e Moura, "Characterization of palygorskite clay from

Piauí, Brazil and its potential use as excipient for solid dosage forms containing anti-tuberculosis drugs," *J. Therm. Anal. Calorim.*, vol. 113, no. 2, pp. 551–558, Aug. 2013.

[88] E. García-Romero, M. Suárez, J. Santarén, and A. Alvarez, "Crystallochemical Characterization of the Palygorskite and Sepiolite from the Allou Kagne Deposit, Senegal," *Clays Clay Miner.*, vol. 55, no. 6, pp. 606–617, Dec. 2007.

[89] N. Ahmad and S. Sharma, "Green Synthesis of Silver Nanoparticles Using Extracts of *Ananas comosus*," vol. 2012, Nov. 2012.

[90] N. I. A. Acevedo, M. C. G. Rocha, and L. C. Bertolino, "Mineralogical characterization of natural clays from Brazilian Southeast region for industrial applications," *Cerâmica*, vol. 63, no. 366, pp. 253–262, Apr. 2017.

[91] K. S. W. Sing *et al.*, "Reporting Physisorption Data for Gas/Solid Systems With Special Reference to the Determination of Surface Area and Porosity," *Pure Appl. Chem.*, vol. 57, no. 4, pp. 603–619, 1985.

[92] K. S. W. Sing, "Reporting physisorption data for gas/solid systems with special reference to the determination of surface area and porosity (Provisional)," *Pure Appl. Chem.*, vol. 54, no. 11, pp. 2201–2218, 1982.

[93] K. C. M. Xavier *et al.*, "Effects of acid treatment on the clay palygorskite: XRD, surface area, morphological and chemical composition," *Mater. Res.*, vol. 17, pp. 3–08, Aug. 2014.

[94] M. P. da Silva *et al.*, "Natural Palygorskite as an Industrial Dye Remover in Single and Binary Systems," *Mater. Res.*, vol. 19, no. 6, pp. 1232–1240, Dec. 2016.

[95] D. Janacek, L. Kvitek, M. Karlikova, K. Pospiskova, and I. Safarik, "Removal of silver nanoparticles with native and magnetically modified halloysite," *Appl. Clay Sci.*, vol. 162, pp. 10–14, Sep. 2018.

[96] B. Benli and C. Yalın, "The influence of silver and copper ions on the antibacterial activity and local electrical properties of single sepiolite fiber: A conductive atomic force microscopy (C-AFM) study," *Appl. Clay Sci.*, vol. 146, pp. 449–456, Sep. 2017.

[97] G. Kiani, "High removal capacity of silver ions from aqueous solution onto Halloysite nanotubes," *Appl. Clay Sci.*, vol. 90, pp. 159–164, Mar. 2014.

[98] F. B. Karel, A. S. Koparal, and E. Kaynak, "Development of Silver Ion Doped Antibacterial Clays and Investigation of Their Antibacterial Activity," *Advances in Materials Science and Engineering*, 2015. [Online]. Available: <https://www.hindawi.com/journals/amse/2015/409078/>. [Accessed: 10-Nov-2018].

- [99] S. Gurunathan, J. W. Han, D.-N. Kwon, and J.-H. Kim, "Enhanced antibacterial and anti-biofilm activities of silver nanoparticles against Gram-negative and Gram-positive bacteria," *Nanoscale Res. Lett.*, vol. 9, no. 1, p. 373, Jul. 2014.
- [100] G. Franci *et al.*, "Silver nanoparticles as potential antibacterial agents," *Mol. Basel Switz.*, vol. 20, no. 5, pp. 8856–8874, May 2015.
- [101] S. H. Kim, H. S. Lee, D. S. Ryu, S. J. Choi, and D. S. Lee, "Antibacterial Activity of Silver-nanoparticles Against *Staphylococcus aureus* and *Escherichia coli*," *Korean J. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 39, no. 1, pp. 77–85, 2011.
- [102] P. F. Andrade, "Preparação e Caracterização de Nanopartículas de Prata e de Nanocompósitos Poliméricos Antimicrobianos," Tese (Doutorado em Físico-química), Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.
- [103] Q. L. Feng, J. Wu, G. Q. Chen, F. Z. Cui, T. N. Kim, and J. O. Kim, "A mechanistic study of the antibacterial effect of silver ions on *Escherichia coli* and *Staphylococcus aureus*," *J. Biomed. Mater. Res.*, vol. 52, no. 4, pp. 662–668, Dec. 2000.
- [104] S. W. Karickhoff, "Optical Absorption Spectra of Clay Minerals," *Clays Clay Miner.*, vol. 21, no. 1, pp. 59–70, 1973.
- [105] D20 Committee, "Test Method for Haze and Luminous Transmittance of Transparent Plastics," ASTM International.
- [106] A. J. F. Carvalho, A. A. S. Curvelo, and J. A. M. Agnelli, "A first insight on composites of thermoplastic starch and kaolin," *Carbohydr. Polym.*, vol. 45, no. 2, pp. 189–194, 2001.
- [107] V. P. Cyras, L. B. Manfredi, M.-T. Ton-That, and A. Vázquez, "Physical and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films," *Carbohydr. Polym.*, vol. 73, no. 1, pp. 55–63, Jul. 2008.
- [108] F. Chivrac, E. Pollet, M. Schmutz, and L. Avérous, "Starch nanobiocomposites based on needle-like sepiolite clays," *Carbohydr. Polym.*, vol. 80, no. 1, pp. 145–153, Mar. 2010.
- [109] M. K. S. Monteiro *et al.*, "Analysis of Water Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Cassava Starch and Natural Clay or Modified by Anionic Exchange," *Mater. Res.*, vol. 20, pp. 69–76, 2017.
- [110] P. érica Fernandes, "Síntese, caracterização e ação antimicrobiana de nanopartículas de prata," Tese (Doutorado em Ciência e Tecnologia de Alimentos), Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2014.