

Avaliação das propriedades físicas, químicas e mecânicas de filmes de amido/PVA/argila bentonita modificados com metacrilato de glicidila

Evaluation of the physical, chemical and mechanical properties of starch/PVA/bentonite clay films modified with glycidyl methacrylate

Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho Neto ¹ Dayse Iara dos Santos ¹,
Sandra Regina Rissato ¹, Margarida Juri Saeki ³, Silvia Luciana Favaro ²,
Eduardo Radovanovic ² Diogo Silva Pellosi ⁴

¹ Laboratório de Materiais Supercondutores e Nanoestruturados - LMSCN, Programa de Pós Graduação em Ciência e Tecnologia de Materiais, Universidade Estadual Paulista, CEP: 17033-360, Bauru, SP, Brasil.

² Laboratório de Química de Materiais e Sensores - LMSEM, Universidade Estadual de Maringá, CEP: 87020-900, Maringá, PR, Brasil.

³ Instituto de Biociências de Botucatu, Universidade Estadual Paulista, CEP: 18618-689, Botucatu, SP, Brasil.

⁴ Laboratório de Materiais Híbridos (LMH), Universidade Federal de São Paulo (UNIFESP), Rua São Nicolau, 210, Centro. CEP: 09913-030, Diadema, SP, Brasil

e-mail: mailto:alb_vieira@yahoo.com.br, dayse@fc.unesp.br, Sandra.rissato@unesp.br, slfavaro@hotmail.com, eradovanovic@uem.br, mjsaeki@ibb.unesp.br, diogo.pellosi@unifesp.br

RESUMO

Filmes constituídos por amido de mandioca, álcool polivinílico (PVA) e argila Bentonita (BNT) e glicerol como plastificante foram obtidos utilizando o método *casting*. A fim de aumentar a compatibilidade dos polímeros ao mineral e sua hidrofobicidade, estes foram posteriormente modificados quimicamente utilizando metacrilato de glicidila (GMA) para a substituição dos grupamentos hidroxilas por vinílicos. Este procedimento gerou filmes com excelente estabilidade a sorção de água e permeabilidade ao vapor de água 15% menor quando comparados com os filmes sem modificação química. Adicionalmente, esta estratégia também resultou na melhora de 25% na resistência a tração, mantendo o mesmo módulo de Young mas, com uma leve diminuição na estabilidade térmica (início de degradação 14°C menor).

A adição da argila BNT gera filmes compósitos com propriedades, mecânicas, térmicas e físicas diferenciadas, contudo há uma dependência entre a quantidade de reforço e a distribuição estrutural das lamelas de argila na matriz. As modificações químicas foram comprovadas por RMN ¹H, FTIR, DRX e os filmes foram caracterizados por DRX, sorção e permeabilidade a água, ensaios mecânicos (tração, alongamento e módulo de Young) e TGA. A utilização de 1% m/m deste reforço gera compósitos com BNT estruturalmente esfoliado, independentemente da prévia modificação com metacrilato de glicidila. Já a formulação com 5% m/m gerou filmes compósitos intercalados. Qualquer outro teor de reforço exibe estruturas lamelares aglomeradas (empacotadas). Destaca-se que nas formulações reforçadas com 1% de argila, houve melhora em cerca 30% na resistência a tração com permeabilidade a água 60% menor, para cargas maiores de argila. Estes fatos apontam que as modificações propostas neste trabalho geraram propriedades promissoras para a produção de materiais de embalagem biodegradáveis.

Palavras-chave: Bentonita, Amido, PVA, GMA, Compósitos.

ABSTRACT

Films constituted by cassava starch, polyvinyl alcohol (PVA) and Bentonite clay (BNT) and glycerol as plasticizer were obtained using the casting method. In order to increase the compatibility of the polymers with the mineral and its hy-

drophobicity, they were subsequently chemically modified by replacing the hydroxyl groups with vinyls using glycidyl methacrylate (GMA). This procedure generated films with excellent water sorption stability and 15% lower water vapor permeability. This strategy also resulted in a 25% improvement in tensile strength, maintaining the same Young's modulus and slight decrease in thermal stability (onset of degradation 14 °C lower). The addition of BNT clay generates composite films with different mechanical, thermal and physical properties, however, there is a dependence between the amount of reinforcement and the structural distribution of the clay lamellae in the matrix. The chemical modifications were confirmed by ¹H NMR, FTIR, XRD and the films were characterized by XRD, sorption and water permeability, mechanical tests (traction, stretching and Young's modulus) and TGA. The use of 1% w / w of this reinforcement generates composites with structurally exfoliated BNT, independently of the previous modification with glycidyl methacrylate. The formulation with 5% m / m generated intercalated composite films. Any other reinforcing content exhibits agglomerated (packaged) lamellar structures. It is noteworthy that in the formulations reinforced with 1% clay, there was an improvement of about 30% in tensile strength with 60% lower water permeability, for higher clayey loads. These facts indicate that the modifications proposed in this work have generated promising properties for the production of biodegradable packaging materials.

Keywords: Bentonite, Starch, PVA, GMA, Composites.

1. INTRODUÇÃO

A poluição ambiental e a deterioração ecológica causadas pelo amplo uso de polímeros sintéticos à base de petróleo são fontes de crescente preocupação global devido a sua característica inativa ao ataque de microorganismos.[1] Dessa forma, faz-se necessária uma busca por alternativas mais sustentáveis desenvolvendo materiais feitos totalmente ou parcialmente de polímeros renováveis e naturais, como celulose, amido e proteínas, os quais apresentam menores riscos ambientais, renovabilidade e menor custo.[2, 3, 4]

Dentre estes, o amido é um dos biopolímeros com biodegradabilidade inerente, disponibilidade abundante e baixo custo, contudo este é altamente permeável a gases, extremamente higroscópico e gera filmes quebradiços. Ele pode ser combinado com o álcool polivinílico (PVA) a fim de melhorar suas propriedades mecânicas e de formação de filme para atender às necessidades das indústrias de embalagens plásticas. [5, 6]. O PVA é um polímero sintético biodegradável usado na indústria de embalagens devido às suas propriedades de formação de filme, cristalinidade e boas propriedades mecânicas. Entretanto, os filmes e compósitos mistos de PVA/amido continuam apresentando limitações com relação a sua utilização, especialmente por não atuarem como barreira à água devido à presença dos grupos hidroxila tanto no amido quanto no PVA. Também deixam a desejar por apresentarem baixa resistência mecânica à tração ao alongamento. [7, 8]

Com a finalidade de resolver estes problemas, muitos estudos têm buscado estratégias para tornarem estes polímeros menos higroscópicos, tais como: enxertia, acetilação, butirilação, reticulação, irradiação. [9, 10, 11]. Neste cenário, a reticulação da matriz polimérica tem sido empregada com vários agentes de reticulação a fim de tornar tais polímeros mais hidrofóbicos, como por exemplo epícloridrina [12], trimetafosfato de sódio [13], resorcinol-formaldeído [14], poli (metil-co-metacrilato) [15] e metacrilato de glicidila (GMA) [10]. Este último é um dos agentes de reticulação que vem sendo mais empregado nos últimos anos devido aos grupos éster e epóxi em sua estrutura, os quais reagem com os grupos hidroxila presentes no amido e PVA inserindo grupamentos vinílicos na estrutura dos polímeros orgânicos. Este processo pode desencadear reações de polimerização radiculares, iniciadas por persulfato de sódio, tanto em meio aquoso quanto no estado fundido. [16, 17] As propriedades mecânicas dos filmes de PVA/amido podem ser otimizadas pela incorporação de partículas inorgânicas tais como sílica [18], nanotubos de carbono [19], grafeno [20] e filosilicatos (argilas) [21], sendo que estas últimas, devido à variedade e ao incremento em outras características tais como, estabilidade térmica, baixa permeabilidade a gases, água, elevada resistência química e retardo a propagação de chamas. [3, 4, 22, 23, 24]

No entanto, várias dessas aplicações só são possíveis após a separação das camadas lamelares da argila uma das outras, visto que as argilas; naturais; exibem uma maior tendência a aglomerar-se em matrizes de amido /PVA e formar microcompósitos convencionais com propriedades precárias. A modificação orgânica, por meio do metacrilato de glicidila, poderia aumentar o espaçamento interlamelar (d_{001}), alterar as propriedades da superfície favorecendo a intercalação ao polímero ou mesmo a formação de nanocompósitos altamente esfoliados e imobilizados na matriz polimérica melhorando as características mecânicas de resistência a tração e de barreira a água. [3, 4, 22, 23-25]

Estudos sobre a ligação química de reforços inorgânicos em polímeros biodegradáveis são limitados na literatura, pois a maioria relata somente a ligação física entre estes ou se restringem somente aos polímeros da matriz dos compósitos. Sendo assim, este trabalho teve como objetivo realizar a modificação química do amido, PVA e da argila Bentonita (BNT) por meio da reação com metacrilato de glicidila e avaliar suas propriedades físicas, mecânicas, térmicas e morfológicas dos compósitos contendo 1%, 5% e 10% (m/m) de BNT.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

Foram utilizados: amido de mandioca (Inpal Ind. Químicas, São Tomé PR); hidróxido de sódio P.A (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, RJ); argila bentonita (Aliança Latina Ind. E Com. Ltda, Uruguaiana, RS); álcool etílico absoluto P.A (F.Maia, São Paulo, SP); acetona P.A (F.Maia, São Paulo, SP); metacrilato de glicidila C.G (Sigma – Aldrich, St Louis, EUA); persulfato de sódio P.A (Vetec Química Fina, Duque de Caxias, RJ); dimetilsulfóxido (DMSO) P.A (F.Maia, São Paulo, SP); água destilada e deionizada; álcool polivinílico Mw 89000 – 98000, 99 % hidrolisado (Sigma – Aldrich, St Louis EUA); glicerol P.A (F.Maia, São Paulo, SP).

2.2 Modificação química da BNT com GMA

Previamente a modificação, 5g de argila foi calcinada a 350 °C por 1 h, para retirar quaisquer resquícios de matéria orgânica, e mantida em dessecador por 24 horas.

A suspensão modificadora de BNT de pH 10,5 foi preparada de acordo com a seguinte metodologia: 2,5 g de BNT bruto foram adicionados a 200 mL de uma solução aquosa, aquecidos até 65 °C e agitados durante 1 h. Depois disso, utilizou-se 6 mL de solução de NaOH 2 mol L⁻¹ para se obter um pH de 10,5. Em seguida, 1 mL de GMA foi misturado na suspensão mineral por uma agitação constante e vigorosa durante 24 h. O produto foi então filtrado sob vácuo e lavado com etanol. O produto final, chamado de BNT-m, foi liofilizado a -55 °C durante 24 h.

2.3 Modificação química do amido e do PVA com GMA

Cinco gramas de amido foram dissolvidos em 100 mL de solução 50/50 v/v água, DMSO a 90 °C durante 1 h. Depois disso, a solução de NaOH 0,1 mol L⁻¹, foi gotejada até que a solução atingisse o pH de 10,5. Em seguida, adicionou-se 2 mL de GMA, que reagiu com o amido por 24 h a 65 °C. Após este período, precipitou-se o polissacárido modificado, chamado de amido-m, em 250 mL de etanol, e filtrava-se sob vácuo. Finalmente, o precipitado foi congelado em N₂ líquido e liofilizado durante 24 h.

O mesmo processo foi utilizado na modificação do PVA, contudo utilizou-se solução 90/10 v/v, água DMSO e precipitou-se o PVA com acetona. O sólido obtido foi chamado de PVA-m.

2.4 Preparação dos filmes compósitos de amido/PVA/BNT

Em 25 ml de água deionizada uma dispersão de BNT-m foi preparada adicionando 1, 5 ou 10 % m/m, em relação à massa dos polímeros; (respectivamente 0,025g, 0,125g e 0,25g) e mantida sob agitação vigorosa por 24 h à temperatura ambiente.

Em outra solução foram dispersos 2,25 g de amido-m e 0,25 g de PVA-m em 25 mL de água deionizada e gelatinizados a 80 °C durante 30 min por agitação mecânica (1000 rpm) contínua. A dispersão BNT-m preparada previamente foi adicionada lentamente à esta solução e mantida sob agitação por 1 h a 80 °C. Em seguida, adicionou-se 1 g de glicerol e 0,046 g de persulfato de sódio mantendo a agitação durante mais 30 min. Por fim, a solução foi vertida sobre placas de Teflon com 85 mm de diâmetro e secadas a 50 °C durante 24 h. Os filmes foram removidos e equilibrados em 23 °C e 53% de umidade relativa antes dos ensaios mecânicos.

Para efeito comparativo, foram preparados filmes compósitos com as mesmas porcentagens de reforço utilizando amido, PVA e argila BNT sem a modificação química com GMA. A Tabela 1 apresenta a composição dos materiais estudados.

Tabela 1: Composição dos materiais estudados.

AMOSTRA	% Amido (massa)	% PVA (massa)	% BNT (em relação a massa dos polímeros)	modificados com GMA
Cm	90,00	10,00	0,00	Sim
C1%m	90,00	10,00	1,00	Sim
C5%m	90,00	10,00	5,00	Sim

C10% _m	90,00	10,00	10,00	Sim
C	90,00	10,00	0,0	-
C1%	90,00	10,00	1,0	-
C5%	90,00	10,00	5,0	-
C10%	90,00	10,00	10,0	-

2.5 Caracterizações

Os espectros de infravermelho foram obtidos utilizando-se um espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR), Bomem modelo MB 100. Todas as análises foram realizadas em triplicata na região de 4000 a 400 cm⁻¹ obtendo 128 varreduras com resolução de 4 cm⁻¹.

Os difratogramas de raios-X (DRX); foram obtidos através de um difratômetro de Raios-X SHIMADZU XRD 6000, operando com uma resolução de 2° min⁻¹ no intervalo de varredura 2θ de 1 à 50 °. As análises foram efetuadas utilizando uma radiação de Cu Kα (λ = 0,15406 nm) e filtro de Ni sob uma aceleração de 40 kV e uma corrente de 30 mA. O espaçamento basal (d₀₀₁) das amostras foram calculados pela equação 1

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Sendo: θ é o ângulo de difração utilizado, λ é o comprimento de onda da radiação de raios-X, n é a distância do espaçamento.

Os espectros de Ressonância Magnética Nuclear de Hidrogênio (RMN de ¹H) foram obtidos em espectrômetro Varian, modelo Mercury Plus BB, 300 MHz, operando a 300,059 MHz. Para a obtenção dos espectros dos polímeros, as amostras foram solubilizadas em DMSO com 0,05 % de 3-(trimetil-silil) propionato de sódio 2,2,3,3 - d4 (TPS), como referência interna. Foram utilizadas sequências de pulsos padrões, para o núcleo de hidrogênio: largura de pulso de 90° e tempo de reciclagem entre pulsos (d1) de 30s. Os espectros obtidos para o metacrilato de glicidila foram obtidos utilizando o clorofórmio deuterado (CDCl₃) contendo 0,05 % de tetrametilsilano (TMS) como referência interna.

Os filmes de amido/PVA/BNT foram cortados em tiras (150 mm x 70 mm) e climatizados à temperatura de 25 ± 3 °C e umidade relativa de 55 ± 3 % por 48 h antes do ensaio. As propriedades mecânicas dos filmes foram obtidas seguindo a norma ASTM D882-02 [20], utilizando um analisador de textura TA-XT2i (Stable Micro System Company, Reino Unido). A separação inicial foi de 50 mm e a velocidade de tração foi de 0,8 mm.s⁻¹. As propriedades de tração determinadas foram: tração na ruptura (MPa), alongamento na ruptura (E%) e módulo de Young (MPa) os quais foram determinados diretamente utilizando o *software Texture Expert V.1.15* da Stable Microsystems.

Os corpos de prova (25 mm x 25 mm) foram secos em estufa a 50 °C até obter massa constante e aguardaram 24 h em dessecador para atingir equilíbrio térmico. Estes foram colocadas em funil de vidro sinterizado n° 0 e em seguida foram pesados. O sistema amostra + funil, foi imerso em Becker de 500 mL, contendo 200 mL de água destilada. O intumescimento dos filmes foi monitorado em intervalos de 15 em 15 m durante 6 hs. A taxa de absorção de água (I) foi calculada conforme a equação 2:

$$I(\%) = \frac{m - m_0}{m_0} \times 100 \quad (2)$$

Sendo m = massa final e m₀ = massa inicial.

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes foram realizadas conforme o método ASTM E96-00. [26] (Figura 1). Resumidamente os filmes foram cortados em corpos de prova circulares de 4,0 cm de diâmetro e dispostos em cápsulas de teflon, fixados com anéis de alumínio (Figura 1A). Dentro das capsulas colocou-se sílica gel previamente secas em estufa a 105 °C e resfriadas em dessecador por 24 h e inseridas no interior das células (Figura 1B). As células de permeação foram colocadas dentro de dessecador contendo água destilada a fim de garantir umidade relativa de 100 % (Figura 1C). A massa do sistema (célula + filme) foi determinada em balança analítica em intervalos de uma hora durante 6 h. Os ensaios foram realizados em triplicata. O procedimento utilizado para a determinação da permeabilidade é realizado pela passagem de vapor de água através do filme e absorção pela sílica gel seca, o qual produz aumento de massa que é expresso em gramas de água por metro quadrado do corpo de prova, por unidade de tempo, que se convencionou denominar de “Taxa de Permeabilidade ao Vapor de água” – WPA – [m (água)/(m².h)], de acordo com a equação 3.

$$WPA = \frac{G}{t.A} \quad (3)$$

Onde G/t representa o coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico de ganho de massa (g) em função do tempo de acondicionamento (h) e A é a área de permeação de cada corpo de prova.

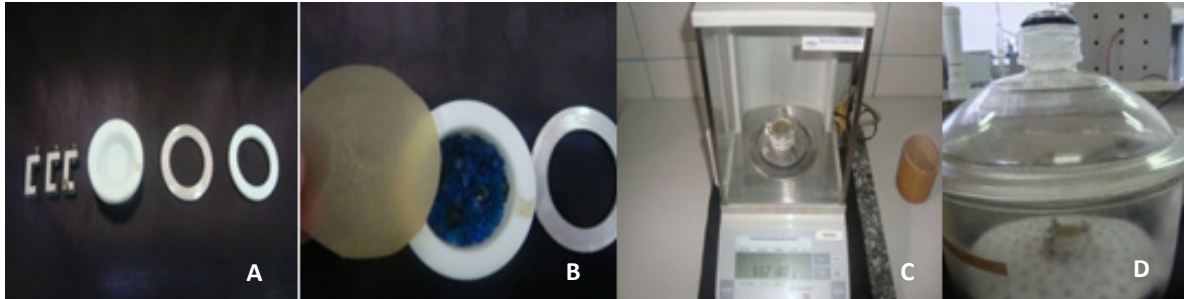


Figura 1: Esquema para o ensaio de permeabilidade ao vapor de água

As análises termogravimétricas dos compósitos foram obtidas em um analisador Netzsch modelo STA 409 PG/4/G Luxx, sob fluxo de nitrogênio com vazão de 20 mL min⁻¹. Todas as amostras foram aquecidas em intervalo de temperatura de 25 °C a 900 °C, com taxa de aquecimento de 10 °C min⁻¹.

3.RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Caracterizações da modificação química da BNT-m

A Figura 2 apresenta os difratogramas de raios-X da BNT e BNT-m, no intervalo 2θ = 3–12°. O sinal de difração obtido para a BNT, corresponde ao plano d₀₀₁ e foi detectado em 2θ = 9,13° equivalente a uma espaçamento interlamelar, calculado pela lei de Bragg, de d₀₀₁ = 9,72 Å. Após a reação de modificação química do argilomineral com o GMA, houve o deslocamento desse pico a 2θ = 6,05° o qual equivale a um espaçamento de d₀₀₁ = 14,62 Å. Quando se compara o espaçamento interlar da BNT a BNT-m, nota-se claramente que a reação com metacrilato de glicidila causa uma alteração na estrutura da argila a qual, provavelmente, deve-se à inserção de moléculas de GMA na estrutura multicamada formadora da BNT. Com o aumento do espaçamento interlamelar há a diminuição da atração eletrostática entre as camadas lamelares, permitindo que uma maior quantidade de água penetre entre elas e seja adsorvida, de forma que esta seja totalmente esfoliada e dispersa no líquido favorecendo assim o emprego da técnica de *casting*.

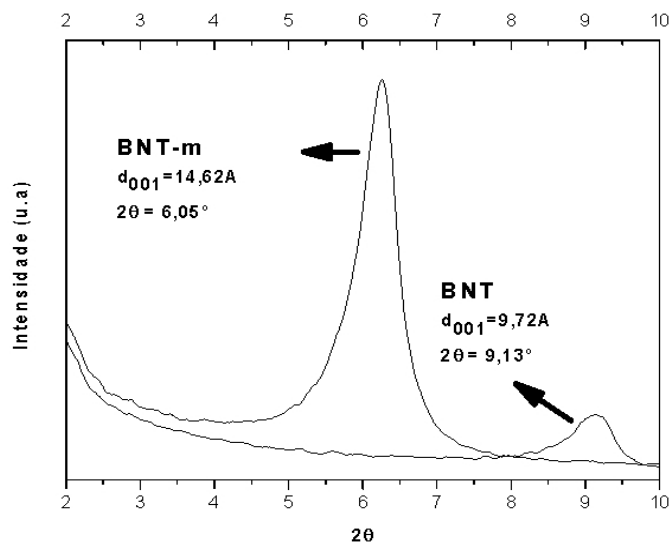


Figura 2: Difratogramas de raios-X das amostras, BNT e BNT-m

Espectros de FT-IR do metacrilato de glicidila (GMA), argila bentonita (BNT) e da argila bentonita modificada (BNT-m), são exibidos na Figura 3. No espectro do metacrilato de glicidila podem ser atribuídas bandas referentes aos seguintes grupamentos: estiramento vibracional de carbonila C=O (1720 cm^{-1}), estiramento vibracional da ligação C=C (1635 cm^{-1}), do estiramento anel epóxido (1255 cm^{-1}), deformação assimétrica do anel epóxido (908 cm^{-1}), deformação simétrica do anel epóxido (845 cm^{-1}) deformação fora do plano $R_2C = CH_2$ (946 cm^{-1}) e estiramento C-O de éster (1170 cm^{-1}). [10, 16, 17]

Nota-se, nos espectros da argila e da argila modificada quimicamente (BNT e BNT-m) com o metacrilato de glicidila duas bandas intensas respectivamente em: 3625 cm^{-1} e em 3426 cm^{-1} referentes ao estiramento vibracional de grupamentos O-H derivados respectivamente a água fracamente e fortemente ligada na estrutura do aluminossilicato.

Para a argila modificada (BNT-m) há o aparecimento da banda em 1720 cm^{-1} correspondentes ao estiramento vibracional dos grupamentos C=O proveniente da ligação química do GMA na estrutura do mineral. A banda de maior intensidade em 1045 cm^{-1} corresponde ao estiramento do grupamento Si-O proveniente da estrutura química dos silicatos presentes nas argilas [16]. Nota-se que não há sinais referentes aos grupamentos do anel epóxi nos espectros da BNT-m. Esta ausência destaca que a inserção do grupamento metacrilato na estrutura do material se deu via transesterificação e eliminação do grupamento glicidila, conforme mecanismo estudado por REIS *et al.* [10]. Este resultado corrobora com a alteração no espaçamento interlamelar, da BNT e BNT-m, evidenciado nos difratogramas de raio-X, cujo aumento corresponde a inserção de uma molécula pequena tal como o metacrilato, o qual pode se ligar a outras estruturas via reação radicalar de adição ou a polímeros funcionalizados com grupamentos vinílicos, promovendo interações químicas entre tais materiais, ao invés de meras interações físicas.

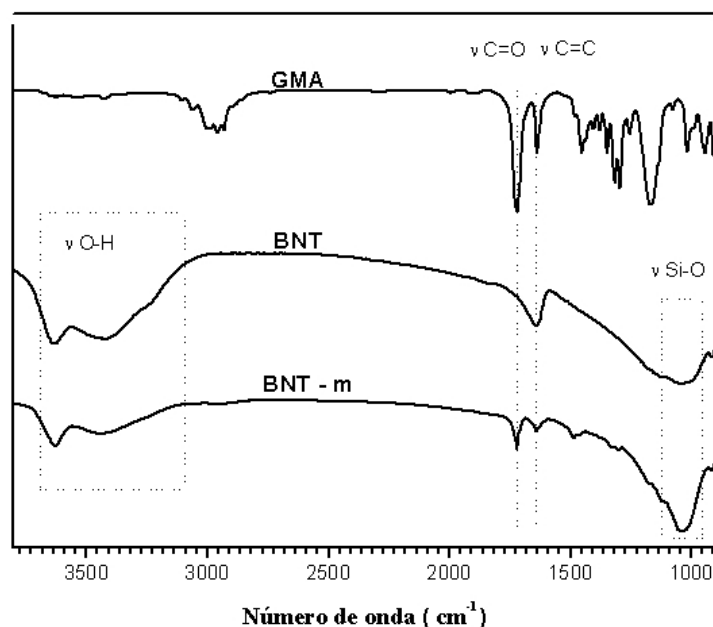


Figura 3: Espectros de FT-IR das amostras, BNT e BNT-m, obtidos entre 4000 a 400 cm^{-1} .

3.2. Caracterizações da modificação química do Amido e PVA.

Uma vez que a modificação da argila foi realizada com sucesso, a próxima etapa foi promover a modificação dos polímeros. A Figura 4 exibe os espectros de RMN de ^1H do amido, amido-m e GMA na faixa espectral de $7,0$ - 0 ppm. Os sinais exibidos em $6,17\text{ ppm}$ e $5,64\text{ ppm}$ no espectro do amido-m são atribuídos aos hidrogênios ligados ao carbono vinílico originados do metacrilato de glicidila. O sinal em $1,96\text{ ppm}$ no mesmo espectro é atribuído aos três hidrogênios em um grupo metílico, os quais estão ligados a um carbono vinílico, presentes também no espectro do GMA. Pode-se ainda destacar a ausência de picos relativos aos grupamentos gerados pela abertura do anel epóxi, esperados em $5,06$, $3,73$ e $4,27\text{ ppm}$ do substituinte glicidila, novamente, Segundo REIS *et al.* [10], o não aparecimento destes sugere que reação ocorreu por transesterificação, a qual é mais suscetível em pH alcalino. [10, 17]

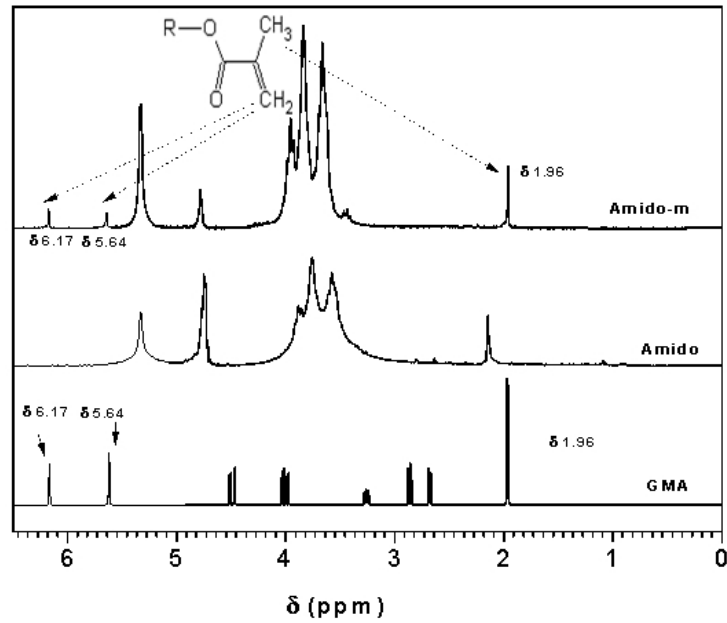


Figura 4: Espectros de RMN ^1H das amostras de Amido-m, Amido e GMA.

Comportamento similar ocorre ao analisar a Figura 5: os espectros do PVA-m apresentam os mesmo sinais, em 6,06 ppm e 5,65 ppm e em 1,97 ppm. Estes sinais comprovam que houve a inserção do grupamento metacrilato no polímero, e que tal reação ocorreu por meio da transesterificação do metacrilato de glicidila.

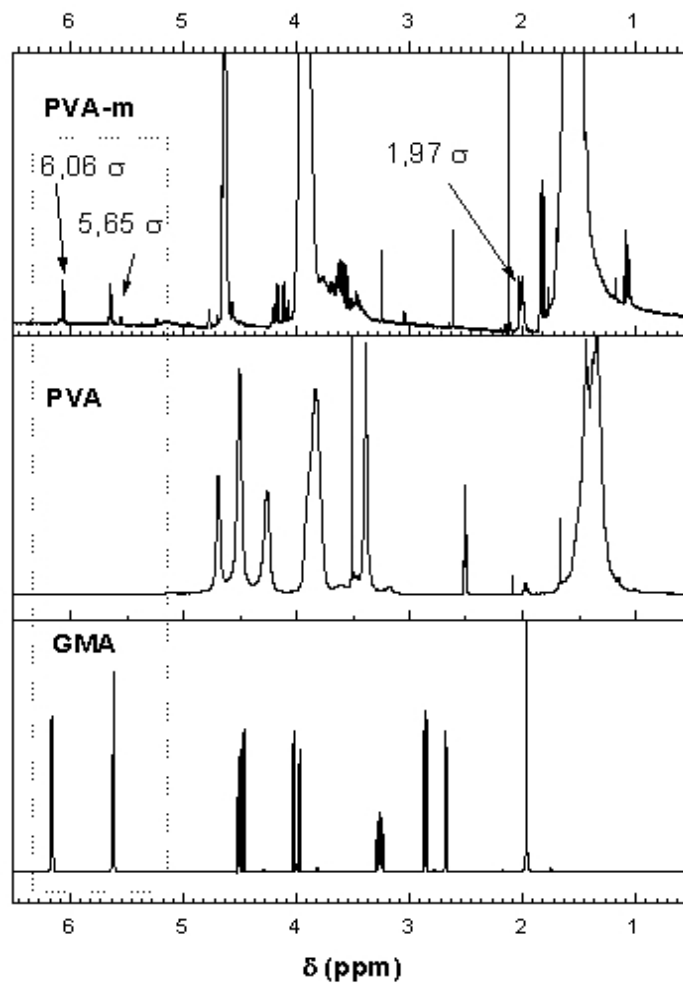


Figura 5: Espectros de RMN ^1H das amostras de PVA-m, PVA e GMA.

3.3 Caracterizações dos filmes compósitos.

3.3.1 Difração de raios-X

Após a inserção de grupamentos vinílicos em todos os materiais de precursores (BNT, PVA e amido), pode-se preparar filmes compósitos mistos através da reticulação destes durante a etapa de *casting* utilizando persulfato de sódio como iniciador.

Os difratogramas dos compósitos de PVA/amido/BNT sem a modificação química com GMA são mostrados na Figura 6. Um pico estreito em $2\theta = 9,13^\circ$ característico da BNT, é atribuído ao espaçamento basal de $d_{001} = 9,74 \text{ \AA}$ calculado através da equação de Bragg. Não foram observados picos de difração em $2\theta = 3-10^\circ$ para os filmes contendo somente PVA/amido, indicando que não existe estrutura cristalina nesse intervalo. Para compósitos com 1% de BNT, o pico de difração do espaçamento (d_{001}) desapareceu, sugerindo que houve a formação de um nanocompósito contendo uma estrutura altamente esfoliada da argila, formada por camadas lamelares únicas dispersas de maneira homogênea e desordenada (amorfa). Contudo, para as formulações contendo 5% e 10% do reforço, nota-se que há o reaparecimento deste halo, neste caso para tais formulações há a obtenção somente de um microcompósito onde as lamelas de BNT se encontram agrupadas e dispersas na matriz polimérica. Segundo TIAN *et al.* [24] tal aglomeração reflete em propriedades mecânicas inferiores quando comparadas com os materiais nanocompósitos.

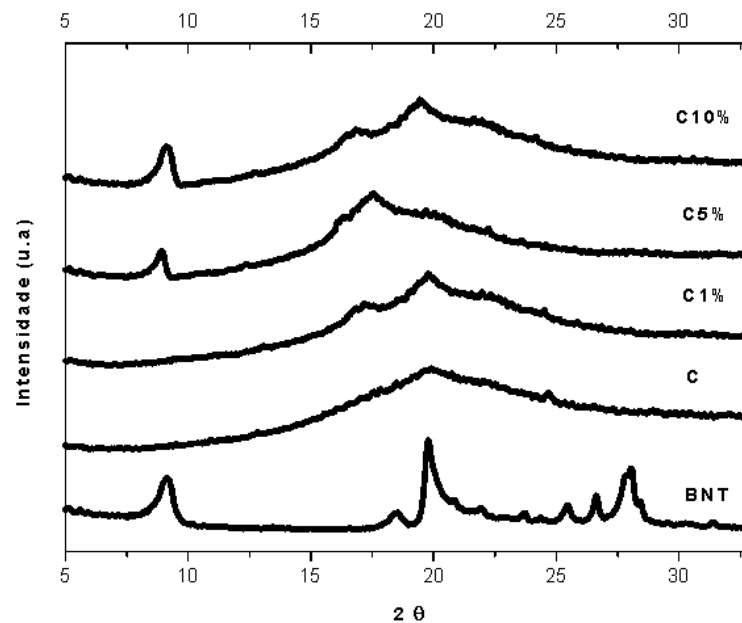


Figura 6: Difratogramas de raio-X, para as amostras BNT, C, C1%, C5% e C10%.

Dentre as amostras modificadas com metacrilato de glicidila as composições com 1 e 10% do reforço não apresentaram modificação (Figura 7) nos difratogramas em relação aos compósitos não modificados. Entretanto, para a amostra contendo 5% de reforço há o deslocamento do halo para região de baixo ângulo (menor que $2\theta = 3^\circ$) indicando que houve além da esfoliação o fenômeno da intercalação das lamelas devido a inserção da molécula orgânica proveniente do GMA. Assim, pode-se afirmar que o amido-m e as macromoléculas de PVA-m entraram entre as lamelas da BNT-m e ampliaram o espaçamento das camadas de BNT-m, promovendo a intercalação da argila no compósito [1, 2, 16].

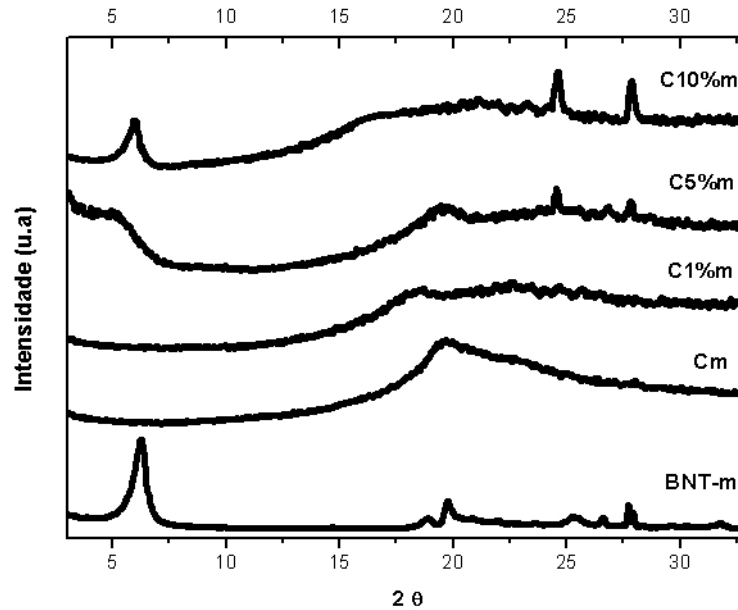


Figura 7: Difratoformas de raio-X, para as amostras BNT-m, Cm, C1%m, C5%m e C10%m.

3.3.2 Ensaio mecânico sob tração

O comportamento mecânico dos materiais pode ser marcado pela resposta que apresenta frente a ação de uma força. Quando uma força é exercida sobre um corpo sólido, este tenderá a sofrer uma deformação. Na Tabela 2 está apresentado o resultado do limite de resistência à tração, módulo de Young e alongamento na ruptura dos compósitos para os corpos de prova PVA/amido/BNT sob diferentes formulações em ambiente controlado de umidade relativa e temperatura..

Tabela 2: Valores das propriedades mecânicas apresentadas pelo ensaio de tração nas amostras.

AMOSTRA	RESISTÊNCIA À TRAÇÃO (MPA)	ALONGAMENTO MÁXIMO (E%)	MÓDULO DE YOUNG (MPA)
Cm	2,5 ± 0,4	150 ± 16	0,017
C1%m	3,6 ± 0,4	126 ± 15	0,029
C5%m	11 ± 1,5	42 ± 6	0,262
C10%m	25 ± 0,3	7 ± 2	3,571
C	2,0 ± 0,6	184 ± 2,6	0,011
C1%	2,7 ± 0,5	155 ± 13	0,017
C5%	8,3 ± 0,9	65 ± 3,6	0,128
C10%	18 ± 2,6	9 ± 3,7	2,00

É demonstrado que nanocompósitos de polímero-argila têm suas propriedades mecânicas melhoradas quando comparados ao polímero puro, sendo esse aumento gradual e diretamente proporcional ao incremento (m/m) nos valores da BNT nas amostras. Observa-se, comparativamente, que o resultado do limite de resistência à tração das amostras com modificação química por GMA aumentam, independentemente da quantidade de reforço, em média 32% em relação a amostras que não sofreram essa a modificação química. Esse comportamento pode ser explicado pela imobilização das cadeias poliméricas decorrentes da modificação química, causando ligações covalentes entre os polímeros [10, 16, 17] ou entre os polímeros e o reforço mineral [16]. Este aumento ocorre mesmo quando não há a completa esfoliação do reforço, conforme discutido na seção anterior. É importante destacar que tal resultado aumenta a gama de possíveis aplicações do material final, uma vez que o setor de embalagens necessita de materiais com diferentes propriedades mecânicas tais como resistência e flexibilidade.

Observou-se também aumento no módulo de Young e diminuição no alongamento na ruptura com o aumento do BNT nas formulações. Por exemplo, o módulo de Young aumentou de 0,017 MPA nas formulações contendo PVA/amido não re-

forçados para 3,571 MPa na formulação contendo 10% BNT-m. A baixa porcentagem de alongamento para as formulações contendo 10% de reforço de argila está muito próxima da saturação de reforço na matriz, evidenciando que o aumento da quantidade de reforço na matriz produz compósitos extremamente rígidos e quebradiços. É importante salientar que para os compósitos contendo 1 ou 5% do reforço há diminuição na elasticidade em comparação com o material não tratado com GMA, porém seus valores são ainda satisfatórios, não caracterizando materiais quebradiços ou rígidos.

O ensaio de captação de água exibidos na Figura 8 mostrou a fragilidade dos biocompósitos não modificados quimicamente com metacrilato de glicidila, sendo que todas as formulações entraram em colapso (dissolveram-se) após aproximadamente 120 minutos de contato com a água. Tal comportamento deve-se a disponibilidade de grupamentos hidroxilas presentes no amido e PVA tornando os compósitos higroscópicos.

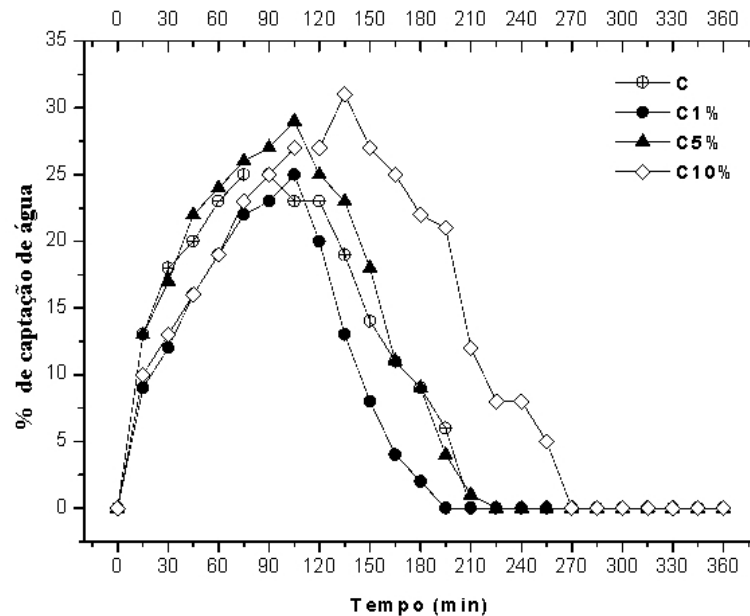


Figura 8: Porcentagem de captação de água para os compósitos, C, C1%, C5% e C10%.

Por outro lado, os filmes reticulados mantiveram sua integridade na presença de água independentemente da quantidade de reforço aplicada. Isso pode ser explicado devido a uma estrutura mais compacta do filme reticulado, o que acarreta em menor absorção de água aliada ao aumento do caráter hidrofóbico devido à substituição dos grupamentos hidroxilas por grupamentos metacriolila. GUILHERME *et al.* [16] relatam que o mecanismo de intumescimento da água pode ser entendido como um processo difusional, resultado das interações físico-químicas entre água e o compósito. Nossos dados demonstram que a cinética de intumescimento é ligeiramente maior nos compósitos do que no filme contendo somente polímeros, tal comportamento deve-se a repulsão de cargas na superfície das lamelas do mineral, favorecendo a expansão do polímero e consequentemente permitindo a difusão nas redes poliméricas. Assim, ao absorver água, esta fica retida na estrutura do material compósito sem ocorrer à dissolução do mesmo de forma que a utilização de filmes a base de amido/PVA e BNT quando modificados com metacrilato de glicidila permitem uma ampliação da aplicação dos mesmos, principalmente no que tange ao contato com água.

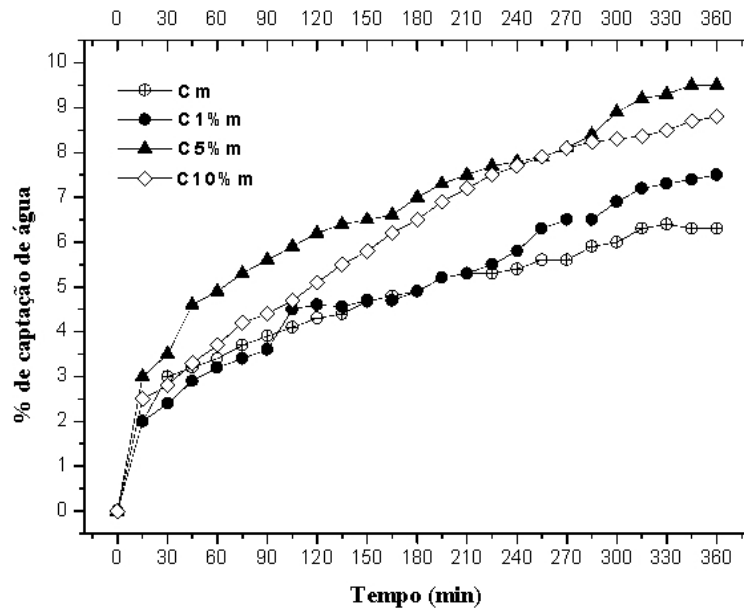


Figura 9: Porcentagem de captação de água para os compósitos, C, C1%, C5% e C10%.

3.3.3 Permeabilidade ao vapor de água (WVP).

A Figura 10 ilustra os efeitos da adição de reforço e imobilização das cadeias poliméricas devido a reticulação. O filme contendo PVA/amido apresentou a maior taxa de permeabilidade ($5,80 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$) diminuindo para $4,92 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$ (redução de 15%) na mesma formulação, mas utilizando PVA-m/ amido-m. Segundo MITTAL *et al.* [8], tal comportamento deve-se a baixa mobilidade das cadeias poliméricas após a ligação química entre as matrizes.

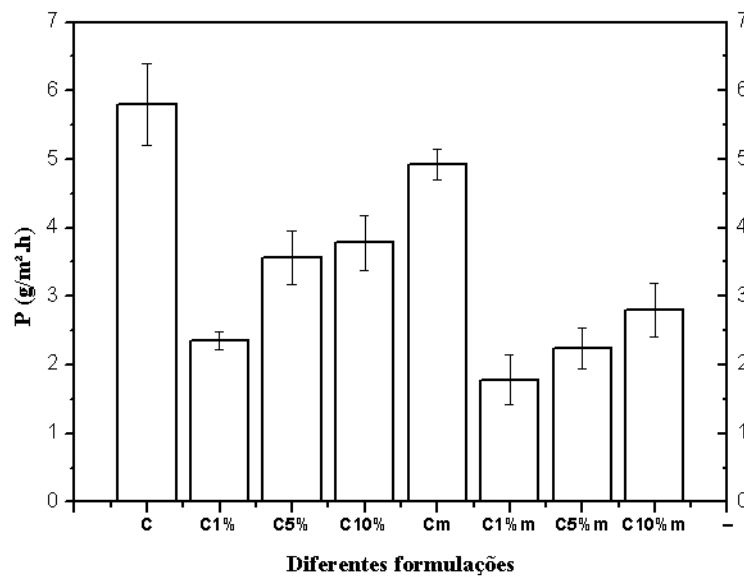


Figura 10: Ensaio de permeabilidade ao vapor d'água em diferentes formulações.

As formulações C1% m, C1%, e C5% m apresentaram respectivamente as menores taxas de permeabilidade ($1,78$; $2,36$ e $2,24 \text{ g/m}^2\cdot\text{h}$, respectivamente). A esfoliação completa do reforço na matriz, conforme discutido na seção 3.3.1, diminuiu significativamente a permeabilidade ao vapor de água, pois cria barreiras para que as moléculas de água difundam-se através do filme. [8, 21] Para as formulações com o reforço mineral esta melhora foi de aproximadamente 35%, mesmo com baixo nível de intercalação ou na presença de camadas aglomerada. Isso destaca que nossa proposta de modificação do material com GMA leva a um material muito menos permeável ao vapor d'água, comparativamente aos filmes tradicionais baseados em interações intermoleculares físicas; tal característica poderia ser muito explorada na área de embalagens alimentícias para frutas, hortaliças, carnes, queijos e vegetais, uma vez que ao diminuir permeabilidade consequentemente

há menor desidratação, perda de peso, alterações físicas, químicas e organolépticas de alimentos com maiores valores de umidade.

3.3.4 Análise Termogravimétrica

As curvas TGA dos compósitos PVA/Amido/BNT e PVA-m/Amido-m/BNT-m são mostrados respectivamente nas Figuras 11 e 12. A decomposição inicial que equivale a aproximadamente 15% da massa dos compósitos, a 230 °C deve-se principalmente a vaporização de voláteis, incluindo o plastificante (glicerol). [8, 24] As macromoléculas sofrem degradação em 290-330 °C. Com o aumento da proporção de BNT-m, a estabilidade térmica dos compósitos elevou-se, visto que a quantidade de massa residual presente após a degradação dos polímeros é maior do que a formulação sem reforço algum, este fenômeno permaneceu até a temperatura de 1000 °C. Desta forma, sugere-se que quando aquecida a BNT rearranje-se em estruturas similares ao grafite. O material orgânico presente nas estruturas lamelares da argila também sofre o mesmo processo de organização ao invés de sofrer decomposição instantânea em CO₂. Pode-se concluir então que a argila está atuando como uma barreira térmica para a transferência de calor nas cadeias poliméricas evitando que o calor se propague rapidamente retardando a degradação térmica aos polímeros. [16, 22] O restante da perda de massa relaciona-se a oxidação dos polímeros e a calcinação da argila. [22]

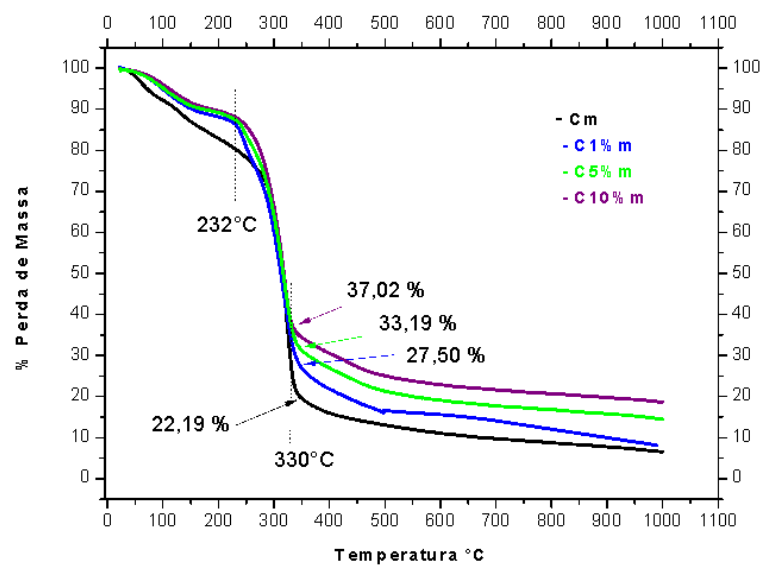


Figura 11: Análises termogravimétricas das amostras C, C1%,C5% e C10%.

Comparativamente, as amostras que não sofreram modificação química com metacrilato de glicidila iniciaram o processo de degradação a uma temperatura maior, excetuando a formulação C10%. Tal fato está relacionado quantidade de interações do tipo ligação de hidrogênio entre os polímeros, o que acarreta a necessidade de mais energia para romper estas interações desestabilizando a matriz favorecendo a degradação térmica. Sugere-se que o comportamento térmico na amostra C10% deve-se ao fato da má dispersão do reforço na matriz. Conforme evidenciado na técnica de DRX não houve a intercalação da argila na matriz, essa dispersão falha permite que haja a diminuição das interações comentadas acima facilitando a degradação do material final. [5] Entretanto, para a amostra com 1% de reforço onde há a esfoliação do material houve aumento da temperatura de degradação, a qual foi iniciada em aproximadamente 278°C.

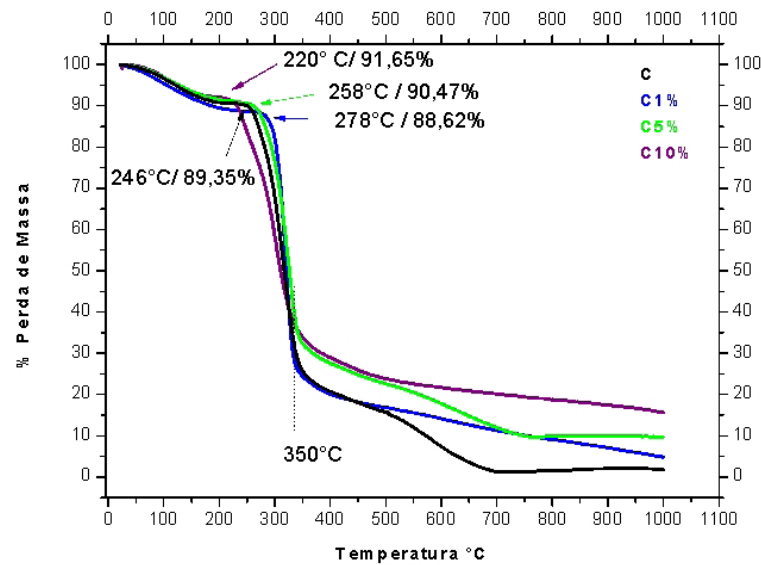


Figura 12: Análises termogravimétricas das amostras Cm, C1%*m*, C5%*m* e C10%*m*.

Os resultados das propriedades térmicas estão de acordo com o esperado após a substituição dos grupamentos -OH por vinílicos, assim como o aumento da estabilidade térmica com a adição da BNT está de acordo com os resultados encontrados na literatura. [16] A análise de todo o conjunto de resultados evidencia que a modificação química dos materiais gerou filmes compósitos extremamente promissores para embalagens alimentícias biodegradáveis.

4. CONCLUSÕES

A argila BNT, utilizada como um agente de reticulação inorgânico permitiu a obtenção de filmes compósitos de amido/PVA estáveis quimicamente, especialmente após a inserção de grupamentos vinílicos oriundos do metacrilato de glicidila. Os polímeros e argila modificados com metacrilato glicidila apresentaram resistência a tração 25% maior, 16% menos permeáveis a água em média sendo estáveis frente a esta (não se dissolvem). Notam-se estes efeitos especialmente para as formulações de compósito sintetizadas a com 1% de argila, também modifica a qual apresentou exfoliação do reforço na matriz, excelente equilíbrio entre o aumento na resistência a tração e a diminuição no alongamento, alta estabilidade a água e permeabilidade 64% menor que a mesma formulação sem reforço mineral e 25% menor que a mesma formulação oriunda de matérias-primas sem modificação química alguma. Entretanto a estabilidade térmica dos filmes modificados diminuiu em aproximadamente 40°C devido à diminuição dos grupamentos OH, os quais foram substituídos pela reação com o GMA. Os compósitos obtidos com as características exibidas neste trabalho abrem uma ótima perspectiva para embalagens verdes (*eco-friendly*) biodegradáveis, principalmente quando aplicados à indústria alimentícia como cobertura em alimentos a fim de aumentar a resistência mecânica, manutenção da umidade e permeabilidade a gases.

5. AGRADECIMENTOS

Ao programa de pós-graduação em ciência e tecnologia de materiais – POSMAT, COMCAP-UEM, e a CAPES pelo suporte financeiro.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] GAO, Y., DAI, Y., ZHANG, H., *et al.* “Effects of organic modification of montmorillonite on the performance of starch-based nanocomposite films”, *Applied Clay Science*, v. 99, n. 9, pp. 201-206, Set. 2014.
- [2] WANG, W., ZHANG, H., JIA, R., *et al.* “High performance extrusion blown starch/polyvinyl alcohol nanocomposites films”, *Food Hydrocolloids*, v. 79, n.6, pp. 534-543, Jun. 2018.
- [3] CHUNG, Y., ANSARI, S., ESTEVEZ, L., *et al.* “Preparation and properties of biodegradable starch-clay nanocomposites”, *Carbohydrate Polymers*, v. 79, n.2, pp. 391-396, Jan. 2010.
- [4] ALI, S. S., TANG, X., FAUBION, J., “Structure and physical properties of starch/poly vinyl alcohol/sodium montmorillonite nanocomposites films”, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 59, n.23, pp. 12384-12395, Dec. 2011.

- [5] LIU, D., BIAN, Q., WANG, Y., *et al.* "Effect of oxidation degrees of graphene oxide on the structure and properties of poly (vinyl alcohol) composite films" *Composites Science and Technology*, v. 129, n.6, pp. 146-152, Jun. 2016.
- [6] JUNIOR, M. G., BOTARO, V. R., NOVACK, K. M., *et al.* "Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils" *Industrial Crops and Products*, v. 70, n.8, pp. 72-83, Ago. 2015.
- [7] CANO, A. I., CHÁFER, M., CHIRALT, A., *et al.* "Physical and microstructural properties of biodegradable films based on pea starch and PVA" *Journal of Food Engineering*, v. 167, n.12, pp. 59-64, Ago. 2015.
- [8] MITTAL, A., GARG, S., KOHLI, D., *et al.* "Effect of cross linking of PVA/starch and reinforcement of modified barley husk on the properties of composite films", *Carbohydrate Polymers*, v. 151, n.10, pp. 926-938, Oct. 2016
- [9] GARG, S., JANA, A. K., "Preparation of LDPE—acetylated/butyrylated starch blend blow films and characterization", *Chinese Journal of Polymer Science*, v.32, n.3, pp 268–279. Marc. 2014
- [10] REIS, A. V., SCHUQUEL, I.T.A., GUILHERME, M.R., *et al.* "Reaction of Glycidyl Methacrylate at the Hydroxyl and Carboxylic Groups of Poly(vinyl alcohol) and Poly(acrylic acid): Is This Reaction Mechanism Still Unclear?", *Journal Organic Chemistry*, v. 74, n.10, pp 3750–3757. Mai. 2009.
- [11] SHAFIK, S. S., MAJEED, K.J., KAMIL, M. I., "Preparation of PVA/corn starch blend films and studying the influence of gamma irradiation on mechanical properties", *International Journal of Material Science and Applications*, v. 3, n.2, pp25–28. Feb. 2014.
- [12] ACKAR, D., BABIC, J., SUBARIC, D., *et al.* "Isolation of starch from two wheat varieties and their modification with epichlorohydrin", *Carbohydrate Polymers*, v. 81, n.1, pp 76–82. May. 2010.
- [13] GAO, F. G., LI, D., BI, C., MAO, Z., *et al.* "Preparation and characterization of starch crosslinked with sodium trimetaphosphate and hydrolyzed by enzymes", *Carbohydrate Polymers*, v. 103, n.15, pp 310–318. May. 2014.
- [14] AHMAD, S., ASHRAF, S.M., RIAZ, U., *et al.* "Development of novel waterborne poly(1-naphthylamine)/poly (vinyl alcohol)-resorcinol formaldehyde cured corrosion resistant composite coatings", *Progress in Organic Coatings*, v. 62, n.1, pp 32–39. Marc. 2008.
- [15] YOON, S., PARK, M., BYUN, H., "Mechanical and water barrier properties of starch/PVA composites films by adding nano-sized poly (methyl methacrylate-co-acrylamide) particles", *Carbohydrate Polymers*, v. 87, n.1, pp 676–686. Jan. 2012.
- [16] GUILHERME, M.R., FAJARDO, A.R., MOIA, T.A., *et al.* "Porous nanocomposite hydrogel of vinylated montmorillonite – crosslinked maltodextrin", *European Polymer Journal*, v. 46, n.4, pp 1465–1474. Apr. 2010.
- [17] CRISPIM, E.G., RUBIRA, A.F., MUNIZ, E.C., "Addition of methacryloil groups to poly(vinyl alcohol) in DMSO catalyzed by TEMED: Optimization through response surface methodology", *Polymer Testing*, v. 25, n.3, pp 377–383. May. 2006.
- [18] FROST, K., BARTHES, J., KAMINSKI, D., *et al.* "Thermoplastic starch-silica-polyvinyl alcohol composites by reactive extrusion", *Carbohydrate Polymers*, v. 84, n.1, pp 343–350. Feb. 2011.
- [19] CHENG, J., ZHENG, P., ZHAO, F., *et al.* "The composites based on plasticized starch and carbon nanotubes", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 59, n.8, pp 13–19. Aug. 2013.
- [20] USMAN, A., HUSSAIN, Z., RIAZ, A., *et al.* "Enhanced mechanical, thermal and antimicrobial properties of poly (vinyl alcohol)/graphene oxide/starch/silver nanocomposites films", *Carbohydrate Polymers*, v. 153, n.20, pp 592–599. Nov. 2016.
- [21] MONTEIRO, M.K.S., OLIVEIRA, V.R.L., SANTOS, F.K.G., *et al.* "Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the reduction water vapor permeability", *Food Research International*, v. 105, n.3, pp 637–644. Mar. 2018.
- [22] GLENN, G.M., BINGOL, G., CHIOU, B., *et al.* "Sodium bentonite-based coatings containing starch for protecting structures in wildfire emergency situations", *Fire Safety Journal*, v. 51, n.6, pp 85–92. Jul. 2012.
- [23] ROMERO-BASTILDA, C.A., TAPIA-BLACIDO, D.R., MÉNDEZ-MONTEALVO, M., *et al.* "Effect of amylose content and nanoclay incorporation order in physicochemical properties of starch/montmorillonite composites", *Carbohydrate Polymers*, v. 152, n.5, pp 351-360. Nov. 2016.
- [24] TIAN, H., WANG, K., LIU, D., YAN, J., XIANG, A., *et al.* "Enhanced mechanical and thermal properties of poly (vinyl alcohol)/ corn starch blends by nanoclay intercalation", *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 101, n.3, pp 314-320. Mar. 2017.

[25] LARA, S.C., SALCEDO, F., “Gelatinization and retrogradation phenomena in starch/montmorillonite nanocomposites plasticized with different glycerol/water ratios”, *Carbohydrate Polymers*, v. 151, n.20, pp 206-212. Mar. 2016.

[26] ASTM – American Society for Testing and Materials – E-96-00; Annual Book of ASTM Standards, ASTM: Philadelphia, 2002.

ORCID

Alberto Gonçalves Vieira de Carvalho Neto	https://orcid.org/0000-0003-3518-0913
Dayse Iara dos Santos	https://orcid.org/0000-0002-9280-4334
Sandra Regina Rissato	https://orcid.org/0000-0002-1426-9356
Margarida Juri Saeki	https://orcid.org/0000-0002-0452-3701
Silvia Luciana Favaro	https://orcid.org/0000-0002-3963-1892
Eduardo Radovanovic	https://orcid.org/0000-0001-7859-955X
Diogo Silva Pellosi	https://orcid.org/0000-0002-6835-0600