



UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO
PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO
CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE PAU DOS FERROS
BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA

MURILLO ALVES GARRIDO

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
GELATINA INCORPORADOS COM ARGILA BENTONITA IONICAMENTE
MODIFICADA**

PAU DOS FERROS – RN

2019

Murillo Alves Garrido

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
GELATINA INCORPORADOS COM ARGILA BENTONITA IONICAMENTE
MODIFICADA**

Monografia apresentada à
Universidade Federal Rural do Semi-
Árido, como parte dos requisitos para
obtenção do título de Bacharel em
Ciência e Tecnologia.

Orientador: Prof. Dr. Francisco
Klebson Gomes dos Santos

PAU DOS FERROS - RN

2019

© Todos os direitos estão reservados a Universidade Federal Rural do Semi-Árido. O conteúdo desta obra é de inteira responsabilidade do (a) autor (a), sendo o mesmo, passível de sanções administrativas ou penais, caso sejam infringidas as leis que regulamentam a Propriedade Intelectual, respectivamente, Patentes: Lei nº 9.279/1996 e Direitos Autorais: Lei nº 9.610/1998. O conteúdo desta obra tomar-se-á de domínio público após a data de defesa e homologação da sua respectiva ata. A mesma poderá servir de base literária para novas pesquisas, desde que a obra e seu (a) respectivo (a) autor (a) sejam devidamente citados e mencionados os seus créditos bibliográficos.

G241e Garrido, Murillo Alves. Elaboração e
caracterização de filmes biodegradáveis de
gelatina incorporados com argila bentonita
ionicamente modificada / Murillo Alves Garrido.
- 2019.
51 f. : il.

Orientador: Francisco Klebson Gomes dos Santos.
Monografia (graduação) - Universidade Federal
Rural do Semi-árido, Curso de Ciência e
Tecnologia, 2019.

1. Filmes de bionanocompósitos. 2. Gelatina. 3.
Glicerol. 4. Argila Bentonita. 5. Troca Iônica .
I. Santos, Francisco Klebson Gomes dos, orient.
II. Título.

O serviço de Geração Automática de Ficha Catalográfica para Trabalhos de Conclusão de Curso (TCC's) foi desenvolvido pelo Instituto de Ciências Matemáticas e de Computação da Universidade de São Paulo (USP) e gentilmente cedido para o Sistema de Bibliotecas da Universidade Federal Rural do Semi-Árido (SISBI-UFERSA), sendo customizado pela Superintendência de Tecnologia da Informação e Comunicação (SUTIC) sob orientação dos bibliotecários da instituição para ser adaptado às necessidades dos alunos dos Cursos de Graduação e Programas de Pós-Graduação da Universidade.

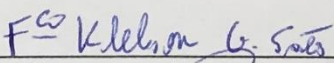
Murillo Alves Garrido

**ELABORAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE
GELATINA INCORPORADOS COM ARGILA BENTONITA IONICAMENTE
MODIFICADA**

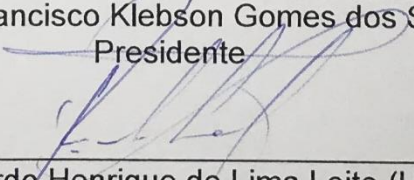
Monografia apresentada à
Universidade Federal Rural do Semi-
Árido, como parte dos requisitos
para obtenção do título de Bacharel
em Ciência e Tecnologia.

Defendida em: 15 / 03 / 2019.

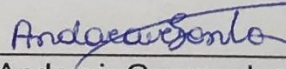
BANCA EXAMINADORA



Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos
Presidente



Prof. Dr. Ricardo Henrique de Lima Leite (UFERSA)
Membro Examinador



Prof. Dr. Andaraí Gomes dos Santos (UFERSA)
Membro Examinador

As minhas avós, Maria Garrido de Assis e Maria Juraci César, que sempre me apoiaram em todos os momentos de minha vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, por ter me presenteado com o dom de viver, por me dar saúde e por sua imensa misericórdia perante minha vida. Passa à frente da minha vida sempre, pai amado.

A minha companheira, Adrielly, por todo apoio, amor e paciência ao longo dessa árdua jornada.

Aos meus pais Ednaldo Alves e Eliana Garrido, pela força de vontade e por todo apoio em tudo até hoje, por todo suor derramado e pela garra para nos manter no caminho certo. A vocês todo meu amor e gratidão.

Ao meu irmão Me. Matheus Garrido, meu espelho, seu caminho na vida estudantil, sua dedicação e seu esforço em vencer é a minha fonte de inspiração.

As minhas avós, Maria Garrido e Juraci César meus berços de amor inesgotável.

As minhas tias-mães, por toda dedicação e preocupação em busca do meu melhor sempre, a quem eu sei que posso recorrer em qualquer situação, em especial a tia Corra, tia Tânia e tia Edilê.

Ao meu orientador Prof. Dr. Francisco Klebson Gomes dos Santos, pela atenção e dedicação dada a mim e a este trabalho. Que Deus te ilumine sempre!

A banca examinadora pela disponibilidade.

A Francisco Leonardo e José Gustavo, pela paciência, disponibilidade, incentivo e ajuda no desenvolvimento das análises.

A Mayra Kerolly Sales Monteiro, que doou generosamente a argila bentonita para a realização desse estudo.

Aos meus sogros Adriana Carla e Buglê Marques, por total apoio e carinho.

A todos os meus familiares, em especial a Valmiza Durand, minha “mãe postiça”, por toda as contribuições até hoje. Amo vocês!

Aos meus amigos da graduação, em especial a Cleto Rodrigues, Ana Luiza Maia, Cleonice Maia, Heloisa Andrade, Victor Ezequiel, Monalisa Nunes, Diogo Samuel e Gustavo Gomes. A grande equipe da Hair Expert, da Lacrô e da Ruby Rose por todas as orações e palavras de força em especial a Raquel, Ana Silva, Josy, Kaline, Fernanda, Janete, Fernando, Aurilene, Estephane e Fabiola. Obrigado por acreditarem em mim!

A todos que direta ou indiretamente contribuíram para a construção deste trabalho, que aqui não estão citados, mas que jamais serão esquecidos.

MUITO OBRIGADO!

RESUMO

Biofilmes são películas biodegradáveis e/ou comestíveis elaborados a partir de biopolímeros, capazes de formar uma matriz contínua. A aplicação de biofilmes como embalagem está diretamente relacionada com suas características, e com as possíveis interações destes com o produto e o ambiente. Há indício de que as proteínas são materiais promissores, em virtude da ampla gama de propriedades funcionais. A gelatina é um biomaterial atrativo, devido sua grande produção e baixo custo. No entanto, a gelatina possui limitações em suas propriedades físico-químicas quando comparada aos polímeros sintéticos. O melhoramento destas propriedades foi proposto neste estudo a partir da incorporação de argila bentonita nos filmes de gelatina. No intuito de aumentar a interação entre a argila e a gelatina foi realizada modificação da argila na presença de tensoativo (dodecil sulfato de sódio), visando o afastamento basal entre as camadas de silicato. Os filmes de gelatina com argila bentonita modificada foram caracterizados como bionanocompósito através de análise de Microscopia Óptica (MO), Ângulo de Contato (AC), permeabilidade ao vapor de água (PVA), solubilidade, propriedades mecânicas e umidade. Dentre as quais reduziu 40,8% da permeabilidade ao vapor d'água, e aumentou a tensão de ruptura em 55%. Os filmes com os maiores teores de argila foram os que mais contribuiu para o melhoramento das propriedades físico-químicas do filme de gelatina controle.

Palavras-chave: Filmes de bionanocompósitos, Gelatina, Glicerol, Argila bentonita, Troca iônica.

ABSTRACT

Biofilms are biodegradable and / or edible films made from biopolymers, capable of forming a continuous matrix. The application of biofilms as packaging is directly related to its characteristics, and to the possible interactions of these with the product and the environment. There is evidence that proteins are promising materials because of the wide range of functional properties. Gelatine is an attractive biomaterial, due to its great production and low cost. However, gelatine has limitations in its physicochemical properties when compared to synthetic polymers. The improvement of these properties was proposed in this study from the incorporation of bentonite clay in the gelatin films. In order to increase the interaction between clay and gelatin, the clay was modified in the presence of surfactant (sodium dodecyl sulfate), aiming at the basal spacing between the silicate layers. The gelatine films with modified bentonite clay were characterized as bionanocomposite through Optical Microscopy (MO), Contact Angle (AC), water vapor permeability (PVA), solubility, mechanical properties and moisture content. Among them, it reduced the permeability to water vapor by 40.8% and increased the rupture stress by 55%. The films with the highest clay contents were the ones that contributed the most to the improvement of the physico-chemical properties of the control gelatin film.

Keywords: Bionanocomposite films, Gelatin, Glycerol, Bentonite clay, Ionic exchange.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química da gelatina.....	19
Figura 2 – Mecanismo de nanocompósitos de gelatina-argila.	22
Figura 3 – Fluxograma da produção do filme controle.....	28
Figura 4 – Fluxograma das etapas de preparação dos filmes	29
Figura 5 – Esquema do ensaio de tração feito nos filmes	31
Figura 6 – Célula de permeação	32
Figura 7 – Células em repouso no dessecador	32
Figura 8 – Representação do ângulo de contato entre uma gota e a superfície.	35
Figura 9 – Aspectos visuais dos filmes (a) filme eliminado (b) filme escolhido.	36
Figura 10 – Curva de tensão versus deformação dos filmes de gelatina: controle (FC), e com adição de argila bentonita FN1 e FN2.	39
Figura 11 – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.	40
Figura 12 – Ângulo de contato da gota d'água sobre os filmes.	41
Figura 13 – Opacidade dos filmes (diferenças estatísticas $p < 0,01$).....	42
Figura 14 – Micrografias ópticas dos filmes: (a) Controle, (b) FN1 e (c) FN2. .	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Formulação dos filmes controle	27
Tabela 2 – Quantidade de massa final de cada filme	29
Tabela 3 – Espessura dos filmes	36
Tabela 4 – Solubilidade e umidade dos filmes.	37

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

ΔP	Diferença de pressão
A	Área da seção transversal ao furo
BT	Bentonita
DF	Deformação
FC	Filme controle
Fig.	Figura
FN1	Filme nanocompósito 1
FN2	Filme nanocompósito 2
L	Espessura do filme
m_f	Massa final
m_i	Massa inicial
Op	Opacidade
Opb	Opacidade no fundo branco
Opp	Opacidade no fundo preto
PVA	Permeabilidade ao vapor d'água
S(%)	Solubilidade em porcentagem
t	Tempo
TR	Tensão de ruptura
U(%)	Umidade em porcentagem
UFERSA	Universidade Federal Rural do Semi-Árido
W	Peso da água em que permeia através do filme
θ	Ângulo de contato

SUMÁRIO

1.0	INTRODUÇÃO	15
2.0	REVISÃO DA LITERATURA.....	16
2.1	PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS PLÁSTICOS PETROQUÍMICOS	16
2.2	POLÍMEROS E BIOPOLÍMEROS	17
2.3	BIOFILMES	18
2.4	GELATINA	18
2.5	AGENTE PLASTIFICANTE	19
2.6	NANOCOMPÓSITO DE ARGILA BENTONITA	20
2.6.1	Ativação da argila	21
2.7	ESTADO DA ARTE	22
3.0	MATERIAIS E MÉTODOS.....	25
3.1	MATERIAIS E REAGENTES.....	25
3.2	EQUIPAMENTOS	25
3.3	OBTENÇÃO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA POR TROCA ANIÔNICA	26
3.4	OBTENÇÃO DO TEOR DE GELATINA.....	26
3.5	PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS.....	27
3.5.1	Solução controle.....	27
3.6	CARACTERIZAÇÕES.....	30
3.6.1	Aspecto visual	30
3.6.2	Espessuras.....	30
3.6.3	Propriedades mecânicas	30
3.6.4	Permeabilidade ao vapor de água – PVA	31
3.6.5	Solubilidade em água	33

3.6.6	Umidade dos filmes	33
3.6.7	Propriedades ópticas	34
3.6.7.1	Opacidade.....	34
3.6.7.2	Microscopia Óptica.....	34
3.6.8	Ângulo de contato.....	34
4.0	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	36
4.1	ASPECTOS VISUAIS DOS FILMES	36
4.2	ANÁLISES DE ESPESSURAS DOS FILMES	36
4.3	SOLUBILIDADE E UMIDADE DOS FILMES	37
4.4	PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	38
4.5	PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA).....	39
4.6	ÂNGULO DE CONTATO.....	41
4.7	PROPRIEDADES ÓPTICAS	42
4.7.1	Opacidade	42
4.7.2	Microscopia óptica.....	43
5.0	CONCLUSÕES	44
6.0	REFERÊNCIAS	45

1.0 INTRODUÇÃO

A poluição do meio ambiente, causada pelo descarte de embalagens de matéria prima não renováveis, é um dos problemas mais graves enfrentado no mundo. Este é um fato que demanda alternativas para controlar ou eliminar esse tipo de resíduo, que leva séculos para se decompor. Com esta motivação, surgiu o interesse em desenvolver biofilmes com propriedades de embalagens biodegradáveis, que visam diminuir ou exterminar os danos causados pela poluição ambiental e também melhorar a qualidade e durabilidade dos produtos alimentícios (CAETANO *et al.*, 2018).

A utilização de biofilmes como embalagens para revestimento de frutas e vegetais está aumentando devido à intensa demanda por produtos de qualidade, isso ocorre devido os biopolímeros possuírem matrizes biodegradáveis e serem oriundas de fontes renováveis que reduzem a poluição ambiental causada por resíduos poliméricos sintéticos não degradáveis (SHANKAR *et al.*, 2018). Os nanocompósitos biopoliméricos, que utilizam argila como material de enchimento, tem sido um foco acadêmico e industrial nos últimos anos, pois compósitos formados por estes materiais apresentam melhorias desejadas na barreira de vapor de água, propriedades mecânicas e térmicas (MONTEIRO *et al.*, 2017).

O uso de biofilmes tem mostrado grande potencial, baixo custo e características adequadas para uso em alimentos, atraindo a atenção de muitos pesquisadores, pois fornece uma melhor conservação dos produtos alimentares. É capaz de prolongar a vida útil destes, pois podem criar uma barreira semipermeável, contra a água, oxigênio, umidade e movimento de soluto (PODSHIVALOV, *et al.*, 2017; SORADECH, *et al.*, 2017).

Nesse contexto, este estudo teve como objetivo produzir e caracterizar biofilmes a partir de gelatina em pó sem sabor e glicerol, com incorporação de argila bentonita modificada por trocas aniônicas. Bem como, analisar e caracterizar a influência do teor de material de reforço nos filmes em questão.

2.0 REVISÃO DA LITERATURA

Os biofilmes são temas recorrentes em pesquisas e publicações científicas, devido ao seu grande impacto na redução da poluição ambiental, causada, principalmente, pelo descarte de materiais de difícil degradação. Neste capítulo, desenvolve-se uma síntese dos assuntos referentes ao tema, bem como, a justificativa e motivação para o desenvolvimento deste trabalho.

2.1 PROBLEMAS AMBIENTAIS CAUSADOS PELOS PLÁSTICOS PETROQUÍMICOS

Com o passar dos anos, ocorreram mudanças nos padrões de consumo da sociedade. Essas mudanças se dão devido ao crescente avanço tecnológico e a fabricação de produtos cada vez mais atrativos para os consumidores. Com isto, esses produtos passaram a ter características cada vez mais diversificadas em sua composição e, conseqüentemente, aumento de resíduos de difícil decomposição e descartes inadequados (NUNES, 2018).

A dependência de materiais plásticos para a vida moderna, levou a um aumento de seu desperdício e descarte, grande parte dos materiais utilizados para embalagens de alimentos são materiais não biodegradáveis, o que não caminha junto à evolução da sociedade, no quesito sustentabilidade e segurança ambiental (REDDY *et al.*, 2013; CRITCHELL *et al.*, 2019). Segundo Jambeck *et al.* (2015), a população que mora na zona de faixa marítima (costeira) de 190 países é responsável pelo despejo de 9 milhões de toneladas de plástico aos oceanos, aponta-se que existia aproximadamente 580 mil pedaços de plástico por km² em 2015.

No mundo, mais de um trilhão de sacos plásticos são usados todos os anos e 3 bilhões de sacolas plásticas são utilizadas diariamente na China, de acordo com a *China Trade News* (apud KASIDONI, 2015). Estima-se que 98,6 bilhões de sacolas plásticas foram colocadas no mercado da União Europeia, e por consequência cada cidadão utiliza aproximadamente 200 sacos plásticos anualmente (KASIDONI, 2015).

De acordo com o *Ocean Conservancy* (2019), todos os anos, oito milhões de toneladas de plástico entram nos oceanos. Estima-se que 90% do resíduo flutuante nas águas são plásticos. As sacolas plásticas podem percorrer milhares de quilômetros pelos oceanos, ocasionando impactos nas vidas marinhas das tartarugas, baleias e focas, por exemplo, que as confundem com águas-vivas (KASIDONI, 2015).

Segundo o Ministério do Meio Ambiente do Brasil (2019), o plástico petroquímico leva mais de 400 anos para se decompor. No Brasil, cerca de um quinto do lixo é composto por embalagens, são aproximadamente vinte e cinco mil toneladas deste material que vão parar nos depósitos de lixo. Ou seja, quando consumidas de forma exagerada e descartadas de maneira regular ou irregular, as embalagens plásticas, contribuem para o esgotamento dos aterros e lixões, dificultando a degradação de outros resíduos, e podem ser ingeridos por animais, causando sua morte.

2.2 POLÍMEROS E BIOPOLÍMEROS

Os polímeros representam uma das classes de materiais mais variantes existentes para aplicações em diversas áreas, são macromoléculas formadas a partir de unidades estruturais menores chamados monômeros. Possuem baixa massa molecular e estão ligadas entre si por ligações covalentes (FARIAS, 2016).

Na atualidade, o interesse tecnológico está voltado para uma nova geração de polímeros, formados a partir de matrizes biodegradáveis (orgânicas ou minerais). Estes tem-se mostrado como substituto potencial de polímeros convencionais devido ao seu melhor desempenho após sofrerem reforços. Os biocompósitos apresentam diversas vantagens, principalmente devido ao seu caráter ecológico, uma vez que podem ser naturalmente degradados, e por possuírem origem renovável. Além disso, esses produtos podem ser produzidos a partir de recursos agroindustriais, como o amido, apresentando baixo custo (CASTILLO *et al.*, 2015; SHARMA *et al.*, 2018).

Biopolímeros, de maneira geral, podem ser entendidos como polímeros produzidos a partir de fontes renováveis, tais como, milho, cana de açúcar, e celulose (SANTOS, 2018).

2.3 BIOFILMES

Biofilmes são películas de pouca espessura preparadas a partir de materiais orgânicos, que agem como barreiras a elementos externos e protegem os produtos embalados de danos físicos e/ou biológicos, com isso podem aumentar sua vida útil. Atualmente, tem-se falado muito no desenvolvimento de biofilmes, eles podem ter várias utilidades, uma das mais conhecidas é a aplicação em frutas, como coberturas comestíveis, com características transparentes. Além de proporcionarem uma boa aparência ao fruto, as coberturas aumentam a vida útil e mantêm as propriedades funcionais e sensoriais do produto (HENRIQUE, 2008; GOMES *et al.*, 2016).

A produção e o estudo de películas e recobrimentos comestíveis tem sido alvo de numerosos estudos de pesquisas recentemente (CASTILLO *et al.*, 2015; MONTEIRO *et al.*, 2017). Biofilmes podem ser utilizados para inibir ou reduzir a permeabilidade a umidade e oxigênio, podendo atuar como antioxidantes, antimicrobianos, e melhorar a integridade mecânica dos alimentos (MUJTABA *et al.*, 2019).

Para a criação de uma solução geradora de filme são utilizados alguns constituintes básicos como, polímeros, (denominados de agente formadores), solvente, agente plastificante e um agente que ajuste o pH. Cada material é utilizado buscando oferecer determinadas propriedades para o biofilme.

2.4 GELATINA

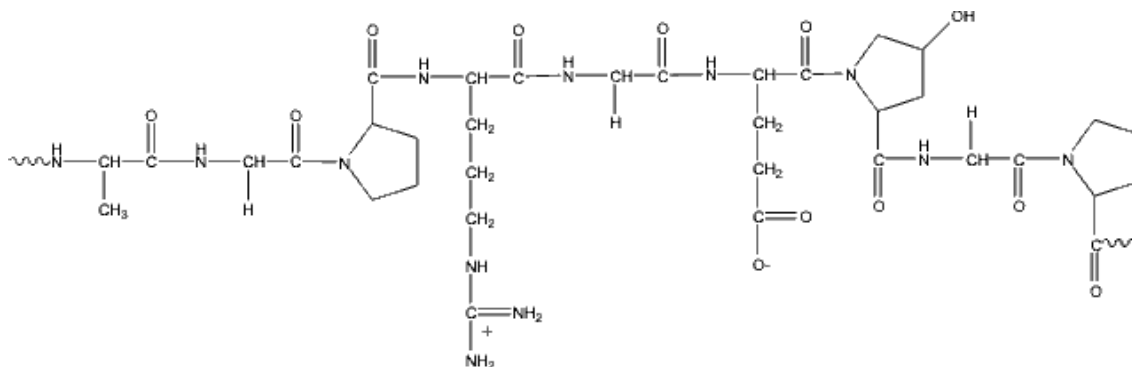
Dentre as várias proteínas que podem ser utilizados para a produção de filmes comestíveis e/ou biodegradáveis, a gelatina é um dos que merece atenção. Por ser uma proteína de origem animal, formada através da hidrólise ácida ou básica do colágeno oriundos de ossos e de peles bovinas a gelatina é muito utilizada na indústria farmacêutica e alimentícia. No Brasil, esse tipo de

material é produzido com abundância, a baixo custo e com características funcionais apropriadas para a elaboração de biofilmes, tais como baixa toxicidade, biodegradabilidade, segurança ambiental e alta solubilidade em água. (GUERRERO *et al.*, 2011; LUCENA *et al.*, 2017; WANG *et al.*, 2019).

Os filmes obtidos a partir de gelatina apresentam excelentes características quanto a barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono. Esse biopolímero tende a inchar ou dissolver ao entrar em contato com superfícies de produtos alimentícios com alta umidade, entretanto não são eficientes quanto a capacidade de conter vapor de água (WANG *et al.*, 2019).

De acordo com Jamróz *et al.* (2019), a gelatina é composta por uma sequência de aminoácidos, rica em glicina, prolina e hidroxiprolina o que afeta suas propriedades gelatinosas. Os resultados obtidos a partir de gelatina têm baixo sabor e propriedades aromáticas, o que é importante em aplicações alimentícias. A estrutura química da gelatina pode ser observada conforme a Figura 1.

Figura 1 – Estrutura química da gelatina



Fonte: Chaplin (2018)

2.5 AGENTE PLASTIFICANTE

O plastificante pode ser definido como uma substância que quando incorporada em um material tem o intuito de melhorar a sua funcionalidade e manuseio, de acordo com a União de Química Pura e Aplicada.

A utilização de plastificantes na produção de filmes reduz as forças intermoleculares entre as cadeias do polímero, possibilitando que a mesma

aumente sua mobilidade. A utilização de diferentes concentrações de plastificantes tem sido bastante estudada, pois além de permitirem que os filmes se tornem menos quebradiços, sua adição causa alterações nas propriedades mecânicas e aumenta a permeabilidade ao vapor de água e ao oxigênio (TANG *et al.*, 2008; MULLER *et al.*, 2011).

Segundo Chivrac *et al.* (2010) e Liu *et al.* (2011), a adição de plastificantes se faz necessária para aprimorar a flexibilidade dos biofilmes. Existem muitos materiais utilizados como plastificantes na formação de filmes: os polióis (sorbitol, glicerol, eritritol), os monos e oligossacarídeos (glicose e sacarose). Os polióis são os mais utilizados na produção de filmes com polissacarídeos, melhorando características de flexibilidade pela diminuição das interações polímero-polímero.

2.6 NANOCOMPÓSITO DE ARGILA BENTONITA

O interesse em nanocompósitos ganhou destaque a partir dos anos 80, ao serem utilizados por pesquisadores da indústria automobilística, que os incrementaram na composição do nylon e obtiveram resultados significantes nas propriedades mecânicas e de resistência térmica. Nanocompósitos podem ser entendidos como materiais híbridos, com pelo menos um de seus componentes em escala nanométrica, que varia de 1 a 100nm (HUSKIC *et al.*, 2013).

Os nanocompósitos de argila podem ser classificados em três grupos: os convencionais, no qual as camadas de mineral agem como um enchimento; os intercalados, onde ocorre a interação da matriz polimérica de forma regular entre as lamelas do mineral; e o grupo dos esfoliados onde as camadas do mineral são esfoliadas na matriz polimérica contínua. (CHEN *et al.*, 2015). A argila pode ser entendida como um material natural, terroso, de granulação fina, que quando umedecido com água apresenta características de plasticidade. Quimicamente são materiais formados por silicatos hidratados de alumínio, ferro e magnésio, conhecidos como argilominerais (OLIVEIRA *et al.*, 2016).

As esmectitas é o grupo no qual a argila bentonita se enquadra. Durante a formação dos cristais de esmectita, podem ocorrer substituições isomórficas

nas folhas tetraédricas de Si^{4+} por Al^{3+} , e nas folhas octaédricas de Al^{3+} por Mg^{2+} ou Fe^{2+} , de forma isolada ou em combinação. Essas substituições isomórficas, juntamente com as ligações partidas nas arestas dos cristais, geram deficiências de cargas positivas nos mesmos, que são compensadas por cátions trocáveis como Na^+ ou Ca^{2+} (PATRICIO et al., 2014). Existem duas classes de bentonita: a sódica e a cálcica, que são utilizadas principalmente em aplicações industriais (KAUSAR et al., 2018).

2.6.1 Ativação da argila

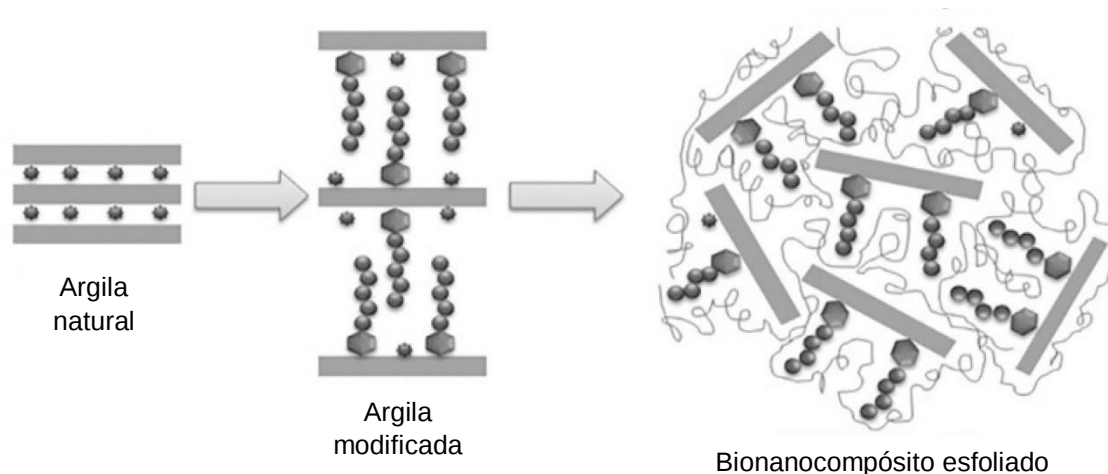
Comumente, a mistura de biopolímeros e argila não resulta na geração de um nanocompósito perfeito. Este fracasso ocorre devido às interações fracas entre o biopolímero hidrofílico e a argila hidrofílica natural, que resulta numa separação intercalada do material de enchimento na matriz de biopolímero (LIAO et al, 2015).

Segundo Monteiro et al. (2017), o modificador orgânico tem como finalidade aumentar o espaçamento basal entre as camadas de silicato da argila, fazendo com que haja a criação de espaço para o biopolímero penetrar entre as lamelas, durante a formação do nanocompósito.

As argilas bentonitas contendo cátions de troca podem ser modificadas com sais quaternários de amônia para obtenção do complexo: argila/composto, passando-a de hidrofílica para organofílica. A parte catiônica das moléculas do sal quaternário de amônia ocupa os sítios onde anteriormente estavam os cátions inorgânicos e as longas cadeias orgânicas se situam entre as camadas do argilo mineral (FERREIRA et al., 2013).

A Figura 2 mostra o mecanismo proposto para a formação de nanocompósitos de biopolímero e argila modificada.

Figura 2 – Mecanismo de nanocompósitos de gelatina-argila.



Fonte: Chiu *et al.*, (2014).

Inicialmente a argila bentonita natural possui uma estrutura de camadas de silicato empilhadas, interligada por um espaço interlamelar na presença de íons inorgânicos, responsável por estabilizar a estrutura negativa da argila e torná-la hidrofílica. A argila natural passa por modificação superficial formando a argila modificada. Nessa condição, o material de reforço apresenta espaço entre as camadas de silicato e compatibilidade com a estrutura biopolimérica, suficiente para permitir o entrelaçamento da mesma, acarretando na esfoliação de tais camadas, consequentemente, o caráter de reforço destas é distribuído uniformemente ao longo da matriz de gelatina, melhorando assim suas propriedades físico-químicas (CHIU *et al.*, 2014).

2.7 ESTADO DA ARTE

Muitos estudos vêm sendo realizados buscando inovações tecnológicas capazes de reduzir ou minimizar a quantidade de plásticos e resíduos sólidos, que agredem o meio ambiente. Das tecnologias encontradas para diminuir este tipo de agressão à natureza, os biofilmes se destacam por apresentarem características de embalagens biodegradáveis (não causam danos ao meio ambiente) e de preservarem a qualidade dos alimentos (VICENTINO; FLORIANO; DRAGUNSKI, 2011).

Monteiro *et al.* (2017), analisaram as barreiras de água, as propriedades mecânicas e térmicas de nanocompósitos formados por amidos de mandioca e

argila natural ou modificada por trocas iônicas. Observou-se que a argila natural não apresentou compatibilidade com o filme de amido, resultando na formação de um nanocompósito intercalado, enquanto a argila modificada deu origem à formação de um nanocompósito esfoliado. De maneira geral pode-se dizer que a argila modificada aumentou a resistência à tração e elasticidade, e diminuiu a capacidade de deformação dos filmes de amido de mandioca. O nanocompósito de amido e argila modificada foi considerada a melhor membrana quanto barreira e propriedade ao vapor de água, mostrando menor permeabilidade deste.

Liu *et al.* (2017), pesquisaram os efeitos combinados da plastificação e da reticulação sobre as características dos filmes de gelatina, observaram que o maior teor de plastificante associado à transglutaminase apresentou melhores propriedades dúcteis, tais como o alongamento à ruptura e resistência, em comparação aos filmes de gelatina. Mas apesar disto, o módulo de *Young* e a resistência à tração não apresentaram modificações, independente do teor adicionado de transglutaminase ou de plastificante, segundo os autores, apesar da presença destes componentes ter influenciado na formação de estruturas de hélice tripla e as conformações de estrutura secundária, sua inserção não influenciou nessa propriedade.

Em Monteiro *et al.* (2018), os autores estudaram uma forma de incorporar a argila bentonita em filmes de fécula de mandioca, visando uma redução de permeabilidade ao vapor de água. Notou-se, que a argila modificada foi o fator de maior importância nas estatísticas sobre o fenômeno citado. Experimentalmente, foi comprovado que a argila modificada com o glicerol e o amido de mandioca apresentou redução significativa das barreiras de vapor de água.

A metodologia utilizada em Oliveira *et al.* (2018), avaliaram os filmes biopoliméricos de fécula de mandioca com incorporação de argila modificada por troca iônicas, e a sua aplicação como revestimento em frutas. Observou-se que a incorporação de sais em argila modificou suas características hidrofílicas e alterou seu espaço basal, notou-se também, que a argila modificada é eficiente para a utilização na matriz polimérica da fécula de mandioca, facilitando o aumento da área de contato e uma melhoria nas características de barreira dos revestimentos.

Dairi *et al.* (2019) utilizou acetato de celulose, a AgNPs-argila organoculada e/ou filmes de timol nano-biocompósito com propriedades antimicrobianas/antioxidantes combinados com uso de embalagens para alimentos. Observou-se que os resultados evidenciaram a formação de nano-biocompósitos intercalados, e confirmaram que ambos aditivos têm influência sobre algumas propriedades. Um aumento no teor de argila diminuiu a claridade óptica, porém melhorou as propriedades de barreira UV, além de aumentar a resistência à tração e oxigênio, enquanto o timol induziu um efeito contrário. Verificou-se também, que a presença de argila orgânica controlou a liberação de prata para um efeito antimicrobiano de longa duração.

3.0 MATERIAIS E MÉTODOS

Para o desenvolvimento dos biofilmes apresentados neste trabalho, foram utilizados materiais como a argila bentonita e gelatina, além de reagentes e equipamentos para análises mecânicas, opacidade, microscopia óptica, ângulo de contato, permeabilidade ao vapor d'água e solubilidade. As análises foram realizadas no Laboratório de Processos Químicos, Laboratório de Tecnologia de Alimentos, Laboratório de Plasma e Laboratório de Ensaio Mecânicos, todos pertencentes a UFRSA. Todos os dados desse estudo foram colhidos pelo menos em triplicata.

3.1 MATERIAIS E REAGENTES

- Argila bentonita modificada por trocas aniônicas, com cor creme claro, em forma de pó, com tamanho médio das partículas de 0,074mm;
- Gelatina bovina em pó incolor e sem sabor (Dr. Oetker do Brasil LTDA);
- Glicerol P.A–ACS (99,5%) - (Dinâmica Química Contemporânea LTDA);
- Água destilada.

3.2 EQUIPAMENTOS

- Agitador magnético com aquecimento (LUCA-0851, LUCADEMA);
- Estufa com circulação e renovação de ar (TE-394/1, TECNAL);
- Mesa Agitadora (TE-1401, TECNAL);
- Balança analítica (AY220, MASTER®);
- Ultrasonic Cleaner (USC-800A, UNIQUE);
- Micrômetro (Mitutoyo, modelo MDC – 25M/ Japão);
- Colorímetro (modelo CR 10, MINOLTA);

- Máquina Universal de Ensaio (DL-10000, EMIC/ Paraná-BR).

3.3 OBTENÇÃO DA ARGILA BENTONITA MODIFICADA POR TROCA ANIÔNICA

Em trabalho prévio realizado por Monteiro *et al.*, (2017) modificou a argila bentonita de acordo com a metodologia adaptada de Li e Guo (2015), a qual foi caracterizada e cedida para a realização desse estudo. O processo de modificação da argila está descrito a seguir.

Foi preparada uma solução de argila bentonita de cor creme claro, em forma de pó, com tamanho médio de partícula de 0,074 mm e capacidade de troca iônica de 75 meq/ 100g, dissolvendo 0,25g de argila em 80 ml de etilenoglicol (solução 1). Logo em seguida, dissolveu 1g de dodecil sulfato de sódio (DSS) tensoativo aniônico orgânico (fabricado na Inlab Confiança, São Paulo, Brasil), em 20 ml de água destilada, misturando com a solução 1. Para uniformizar completamente, a mistura foi agitada. O valor de pH da mistura foi ajustado para 4,7 por 0,1 mol/L de solução de ácido nítrico (HNO_3) e depois reagiu a 100° C durante 2 horas. A solução foi então resfriada, lavada e filtrada. O produto final da reação foi seco a vácuo a 80°C, e depois triturado para se obter a argila bentonita modificada.

3.4 OBTENÇÃO DO TEOR DE GELATINA

Inicialmente, foi feito um estudo preliminar para determinar a quantidade de gelatina em pó sem sabor, assim como, o de glicerol e a concentração do nanocompósito a ser manipulado no planejamento experimental. Para isso, foram experimentadas formulações com quantidades de gelatina variando de 2g à 5g e concentração de glicerol fixa em 30%; para a escolha do teor de glicerol recorreu-se a dados da literatura em Passos (2015). A quantidade de água foi determinada em relação a massa total da solução, que quando somada obtêm-se 100g de solução, conforme mostra a Tabela 1. A quantidade de gelatina seca a ser utilizada na elaboração dos filmes de gelatina e glicerol (FGG), e filmes de nanocompósitos (FN) foi determinada a partir de avaliação visível.

Tabela 1 – Formulação dos filmes controle

Filmes	Gelatina (g)	Glicerol (g)	Água destilada (mL)
F1	2	0,6	97,4
F2	3	0,9	96,1
F3	4	1,2	94,8
F4	5	1,5	93,5

Fonte: autoral.

A partir de análise qualitativa, optou-se em trabalhar com os filmes que continham 5% de gelatina, por apresentar melhor resultado, com isso, essa quantidade de gelatina foi escolhida para compor as formulações dos filmes de controle e filmes de nanocompósitos. Por fim, em estudo prévio (MONTEIRO *et al.*, 2017; OLIVEIRA *et al.*, 2018) foram escolhidas as concentrações de argila bentonita com os teores de 2,5% e 5% em relação a massa da gelatina seca.

3.5 PREPARAÇÃO DAS SOLUÇÕES FILMOGÊNICAS

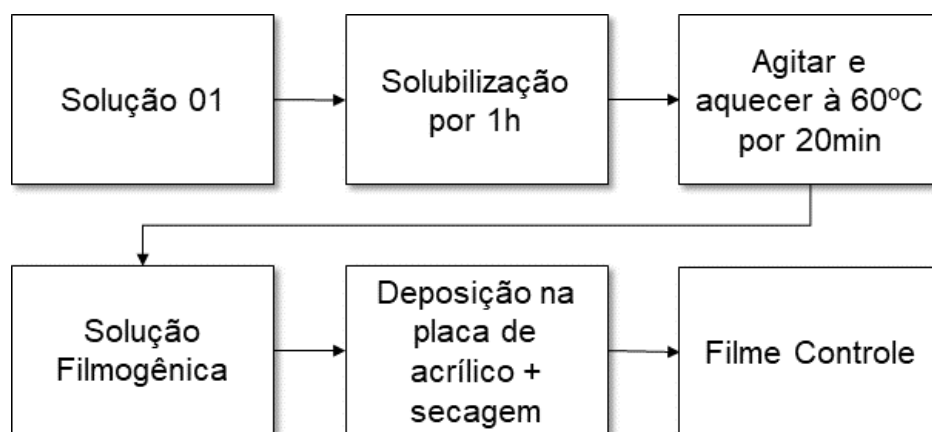
Foram utilizadas gelatina e água destilada, como biopolímero e solvente, respectivamente. Para a elaboração dos filmes foi necessário a utilização de um agente plastificante, optou-se, pelo uso do glicerol de acordo com estudos prévios (PASSOS, 2015).

3.5.1 Solução controle

Preparou-se uma solução 01 contendo 93,5mL de água destilada, 5g de gelatina e 1,5g de glicerol (30% da massa de gelatina seca). A preparação de cada solução de gelatina ocorreu com a dispersão da gelatina no solvente de forma lenta, com um bastão de vidro, visando a não formação de aglomerados de partícula. Em seguida, a solução 01 foi deixada em repouso, para que houvesse a solubilização de parte da gelatina a uma temperatura ambiente 25°C por aproximadamente 1 hora. Posteriormente, a solução 01 foi aquecida a 60°C, em um banho termostático com agitações magnéticas suaves, com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento por 20 minutos.

Em seguida, a solução 01 foi utilizada para a modelagem dos filmes, onde 60g da solução filmogênica foi colocada em uma placa de acrílico com dimensões 15cmx15cm. A placa foi introduzida na estufa com circulação e renovação de ar a 50°C por aproximadamente 6h, até que o filme secasse. O filme obtido, de acordo com o procedimento descrito, foi denominado como: controle (gelatina + glicerol + água destilada). O fluxograma de etapas da produção do filme controle pode ser observado pela Figura 3.

Figura 3 – Fluxograma da produção do filme controle.



Fonte: autoral.

3.5.2 Solução de nanocompósito

Outras duas soluções de 5g de gelatina foram preparadas em 63,37mL e 63,25mL de água destilada, e nomeadas de solução 01 e solução 02, respectivamente, e adicionada a cada uma 1,5g de glicerol. As duas soluções ficaram em repouso por aproximadamente 1 hora, para que houvesse a solubilização de parte da gelatina a uma temperatura ambiente de 25°C. Em seguida as soluções 01 e 02 foram aquecidas a 60°C, em um banho termostático com agitações magnéticas suaves, com o auxílio de um agitador magnético com aquecimento durante 20 minutos.

Enquanto isso, foram preparadas outras duas soluções de 2,5% e 5% (em relação a massa da gelatina seca) de argila bentonita (BT) e 30mL de água destilada. As misturas foram colocadas em um banho ultrassônico à temperatura ambiente.

As soluções de gelatina e as soluções de argila foram homogeneizadas resultando em duas soluções filmogênicas. As duas soluções filmogênicas finais foram colocadas em banho ultrassônico durante 30min, para proporcionar a melhor homogeneização das soluções, as quantidades de produto final em cada filme podem ser observadas na Tabela 2.

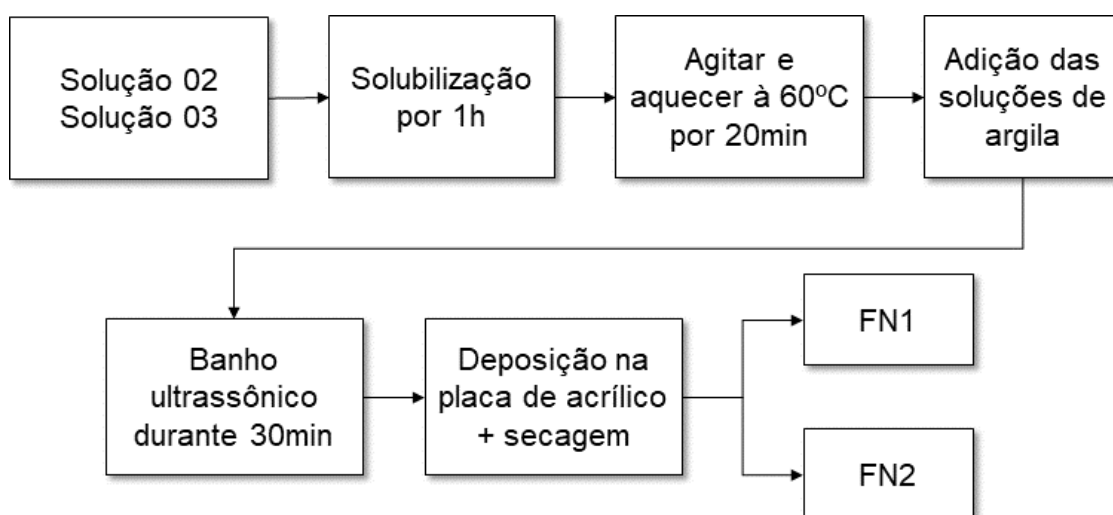
Tabela 2 – Quantidade de massa final de cada filme

Formulação	Gelatina em pó	Glicerol	Argila	Água
FC	5g	1,5g	-	93,5mL
FN1	5g	1,5g	0,125g	93,37mL
FN2	5g	1,5g	0,250g	93,25mL

Fonte: autoral.

Em seguida, cada solução foi utilizada para a modelagem dos filmes, onde 60g de cada solução filmogênica foram colocados em uma placa de acrílico com dimensões 15cmx15cm. As placas foram introduzidas na estufa com circulação e renovação de ar a 50°C por aproximadamente 6h, até que os filmes secassem. Os dois filmes obtidos, de acordo com o procedimento descrito, foram denominados como: FN1 (gelatina + glicerol + água destilada + argila bentonita 2,5%) e FN2 (gelatina + glicerol + água destilada + argila bentonita 5%). A Figura 4 mostra o fluxograma das etapas de produção dos filmes de nanocompósitos.

Figura 4 – Fluxograma das etapas de preparação dos filmes



Fonte: autoral.

3.6 CARACTERIZAÇÕES

3.6.1 Aspecto visual

As análises visuais foram realizadas de forma subjetiva, com intuito de eliminar os filmes com falhas estruturais. Com base nessas análises foram observadas as características como homogeneidade, flexibilidade e manuseabilidade. Os filmes não homogêneos são aqueles com presença de aglomerados de partículas visíveis a olho nu, coloração distinta, rupturas estruturais e espessura não homogênea. A flexibilidade pode ser entendida como a facilidade de separação do suporte e elasticidade. Já a manuseabilidade está relacionado à possibilidade do mesmo ser manipulado sem riscos de sofrerem ruptura, inclusive em sua remoção do suporte utilizado durante a secagem (SANTOS, 2014).

Os filmes que apresentavam partículas insolúveis de gelatina, dificuldade de se desprender do suporte, bolhas, pouca flexibilidade, coloração e espessura não uniformes foram desprezados.

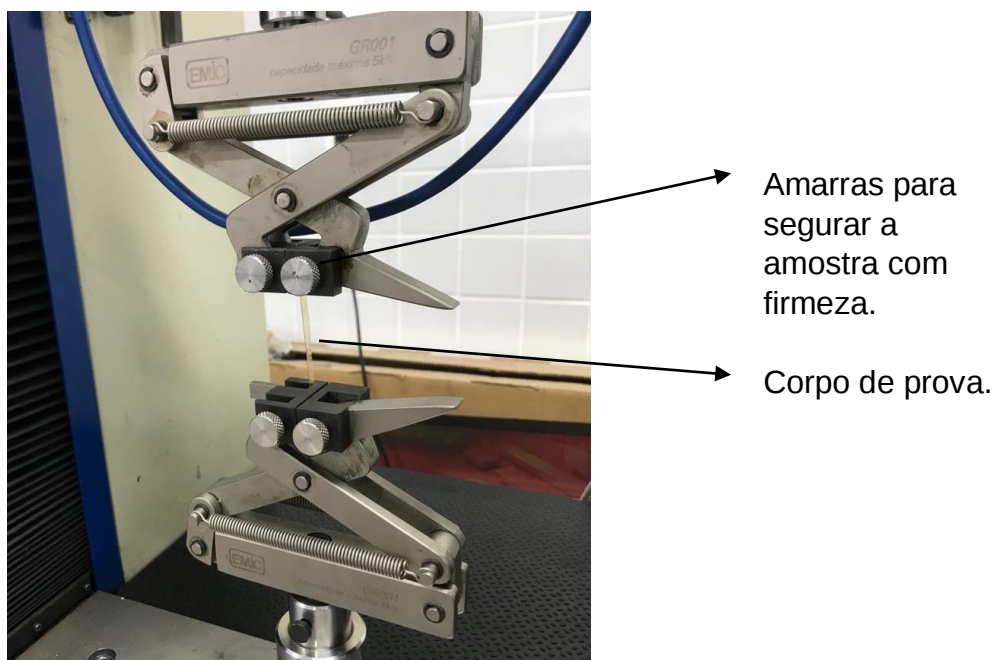
3.6.2 Espessuras

A espessura dos filmes foi medida com um auxílio de um micrômetro com resolução de 0,001mm. As medições foram realizadas em cinco pontos aleatórios ao longo da extensão de cada um dos filmes.

3.6.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de gelatina foram obtidas utilizando um a Máquina Universal de Ensaio (, que trabalha de acordo com o método padrão da norma ASTM D882-83, a uma velocidade de ensaio de 5mm/min com aplicação de força total de 100KN (Figura 5). As amostras são avaliadas com o comprimento de 50mm x 5mm de largura, obedecendo a espessura máxima de 0,25mm.

Figura 5 – Esquema do ensaio de tração feito nos filmes

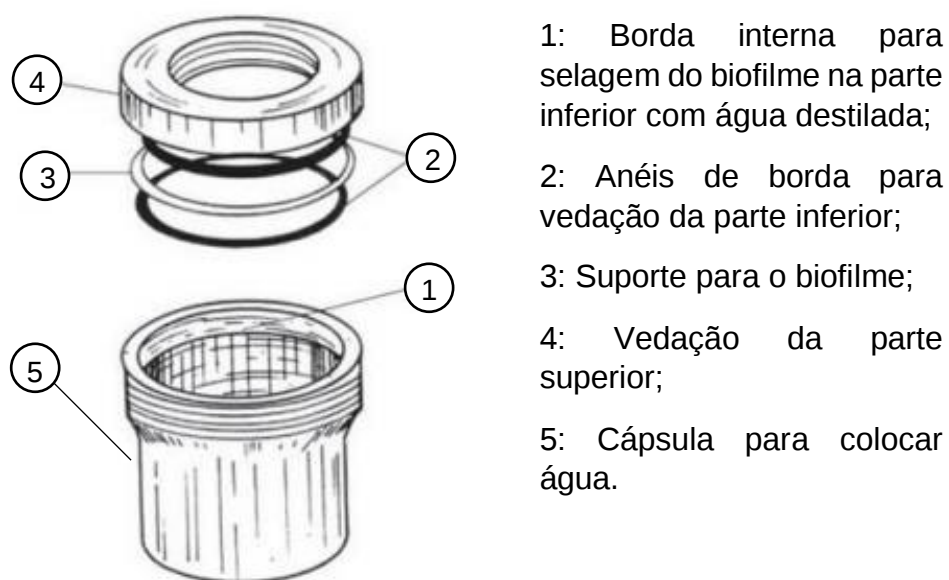


Fonte: autoral.

3.6.4 Permeabilidade ao vapor de água – PVA

A permeabilidade de vapor de água tem como objetivo caracterizar a propriedade de barreira que o material e reforço utilizado pode vir a oferecer ao filme de gelatina. Dessa forma, a PVA foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método padrão ASTM E96-95. Os filmes foram cortados em pedaços com diâmetro de 18mm, e logo em seguida depositados no topo das células de medição de PVA. O nível de água foi de 60mL colocado na capsula que fica logo abaixo do suporte do filme, conforme a Figura 6.

Figura 6 – Célula de permeação



Fonte: adaptado de Oliveira (2017)

O peso de cada célula foi medido antes de ser depositado em um dessecador (Figura 7), que continha partículas de sílica em gel no fundo, proporcionando uma umidade relativa de 10% e temperatura interna de 29°C. O peso das células foi medido a cada hora durante um período de 6 horas.

Figura 7 – Células em repouso no dessecador



Fonte: autoral.

A PVA dos filmes foi calculado em g.mm/h.kPa.m^2 de acordo com a Equação 1.

$$PVA = \frac{W.L}{A.t.\Delta P} \quad (1)$$

Onde:

W : Peso da água que permeia através do filme (g);

L : Espessura do filme (mm);

A : Área da seção transversal ao furo (m²)

t : tempo de permeação (horas)

ΔP : Diferença de pressão para o vapor de água entre os dois lados do filme (kPa)

3.6.5 Solubilidade em água

Para caracterizar e coletar os dados da solubilidade dos filmes de gelatina, utilizou-se a metodologia adaptada de Ge *et al.* (2015). Para isso, discos (2cm de diâmetro) dos filmes foram secos a uma temperatura de 105°C por 60 minutos em uma estufa. As amostras foram submersas em água destilada, em agitação por 24h, utilizando uma mesa agitadora a 200rpm. Posteriormente, os discos foram secos, mais uma vez, a 105°C por 60 minutos. Pode-se calcular a solubilidade a partir a partir da Equação 2.

$$S (\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (2)$$

Onde:

m_i : massa inicial (g)

m_f : massa final (g)

3.6.6 Umidade dos filmes

Para caracterizar a umidade dos filmes foram cortadas amostras com dimensões de 2cmx2cm, e pesados em uma balança analítica de precisão (AY220, MASTER®). Logo em seguida, as amostras dos filmes foram secas a

105°C por 1h. Após a secagem, os filmes foram imediatamente pesados. Pode-se obter o valor percentual da umidade pela Equação 3.

$$U(\%) = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \quad (3)$$

3.6.7 Propriedades ópticas

3.6.7.1 Opacidade

A opacidade dos filmes foi determinada pelo colorímetro (modelo CR 10, Minolta), calibrado com fundo branco e preto padrões. Os valores de opacidade foram calculados de acordo com a Equação 4, encontrada em Fakhouri *et al.* (2015), onde Op_p é a opacidade do filme contra um fundo preto e Op_b é a opacidade do filme contra um fundo branco.

$$Op = \frac{Op_p}{Op_b} \times 100 \quad (4)$$

3.6.7.2 Microscopia Óptica

Afim de evidenciar a barreira que o material de reforço (argila bentonita) proporciona ao logo da matriz de argila, foi visualizado a superfície dos filmes por meio de micrografias feitas em microscópio óptico de transmissão (Olympus BX52, equipado com uma câmara Olympus C5050Z). Obtiveram-se micrografias ópticas para cada filme, utilizando o modo de luz incidente. As amostras foram cuidadosamente vertidas num suporte de alumina e espalhada sob cobertura de vidro, à temperatura ambiente, antes das observações.

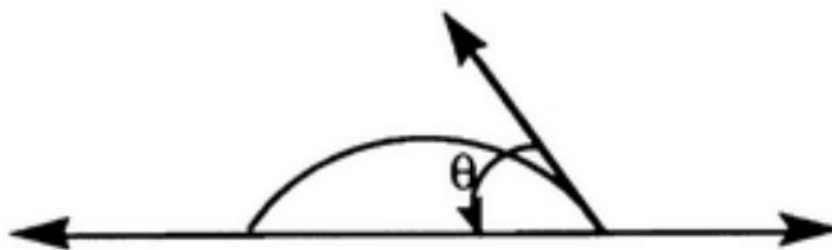
3.6.8 Ângulo de contato

O ângulo de contato (θ) ou de molhabilidade corresponde ao valor, em graus, que uma determinada substância líquida forma com a superfície, como por exemplo, uma gota de água sobre a superfície de um biofilme. Os resultados

dos ângulos de contato dependem da constituição de cada material, do solvente, da rugosidade do filme, e outras características (SILVA, *et al.*, 2007).

Para caracterizar a afinidade da gelatina em interagir com um meio polar antes e depois da adição de argila bentonita, foi investigado o ângulo de contato da gota d'água sobre a superfície do filme. As análises de ângulo de contato foram realizadas sobre os filmes conforme a Figura 8.

Figura 8 – Representação do ângulo de contato entre uma gota e a superfície.



Fonte: adaptada de Oliveira (2017).

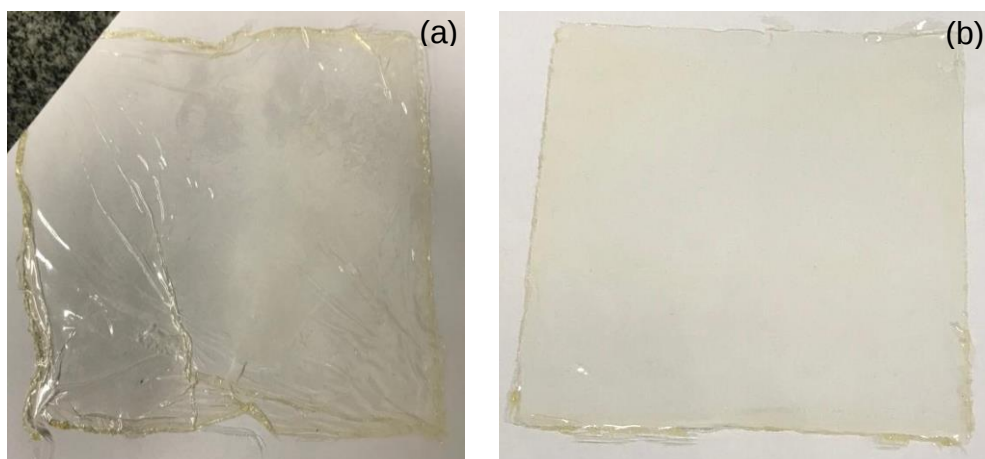
4.0 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nesse capítulo são apresentados e discutidos os parâmetros de caracterização dos filmes de gelatina incorporados de argila bentonita modificada.

4.1 ASPECTOS VISUAIS DOS FILMES

Os filmes selecionados apresentaram aspectos uniforme (Figura 9 b) e uma determinada maleabilidade, que os tornavam favoráveis ao manuseio, além de permitirem fácil remoção do suporte. Os filmes que não se enquadraram nessas características (Figura 9 a) não são apresentados neste trabalho.

Figura 9 – Aspectos visuais dos filmes (a) filme eliminado (b) filme escolhido.



Fonte: autoral.

4.2 ANÁLISES DE ESPESSURAS DOS FILMES

As espessuras determinadas pela medição direta através do micrômetro são apresentadas na Tabela 3.

Tabela 3 – Espessura dos filmes

Amostra	Composição	Espessura (mm)
Controle	Gelatina + glicerol + água	$0,185 \pm 0,014$

FN1	Gelatina + glicerol + água + argila bentonita (2,5%)	0,174 ± 0,018
FN2	Gelatina + glicerol + água + argila bentonita (5%)	0,190 ± 0,044

Fonte: autoral.

Os resultados encontrados nesse trabalho são considerados satisfatórios, pois mostra a homogeneidade dos filmes formados, ou seja, eles apresentaram poucas alterações em sua superfície, apesar do processo de formação ser *casting*, de difícil de controle. A espessura é um indicador que afeta as propriedades dos filmes, e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades (VICENTINO *et al.*, 2011).

A espessura pode variar de acordo com os componentes agregados aos filmes ou diferentes volumes de solução filmogênica adicionada as placas para a elaboração dos filmes. Lucena *et al.* (2017), encontrou valores 0,14 a 0,21 mm de espessura em filmes de gelatina, glicerol e xilana.

4.3 SOLUBILIDADE E UMIDADE DOS FILMES

A solubilidade em água é uma importante propriedade dos filmes, tanto nas suas aplicações, como na proteção dos alimentos onde a atividade de água é alta, ou ainda quando o filme entra em contato com a água durante o processamento do alimento embalado (TONGDEESOONTORN *et al.*, 2011). A Tabela 4 apresenta os dados de solubilidade e umidade de cada amostra.

Tabela 4 – Solubilidade e umidade dos filmes.

Amostra	Solubilidade (%)	Umidade (%)
Controle	96 ± 0,007	16 ± 0,004
FN1	95 ± 0,009	13 ± 0,007
FN2	92 ± 0,009	12 ± 0,001

Fonte: autoral.

De acordo com os dados da Tabela 4, nota-se que a incorporação dos argilominerais aos filmes resultou numa redução da porcentagem de material seco solubilizado e da umidade, em relação ao filme controle, sugerindo que a carga incorporada a matriz polimérica contribuiu para que houvesse um aumento na resistência à solubilidade em água do material.

O tratamento aniônico causou a redução da solubilidade, possivelmente devido ao tipo de grupos amino, o que tornou os filmes mais hidrofóbicos, de acordo com a quantidade disposta em cada sal quaternário. Um maior número desses grupos afeta a diminuição da solubilidade (HUANG *et al.*, 2005). Outra hipótese para o aumento da hidrofobicidade do filme está relacionada à retenção de umidade do meio pelo mineral, que além de dificultar a hidratação da matriz hidrofílica, previne a ocorrência de processos difusivos, devido a interação entre a argila e o biopolímero (SANTOS, 2014).

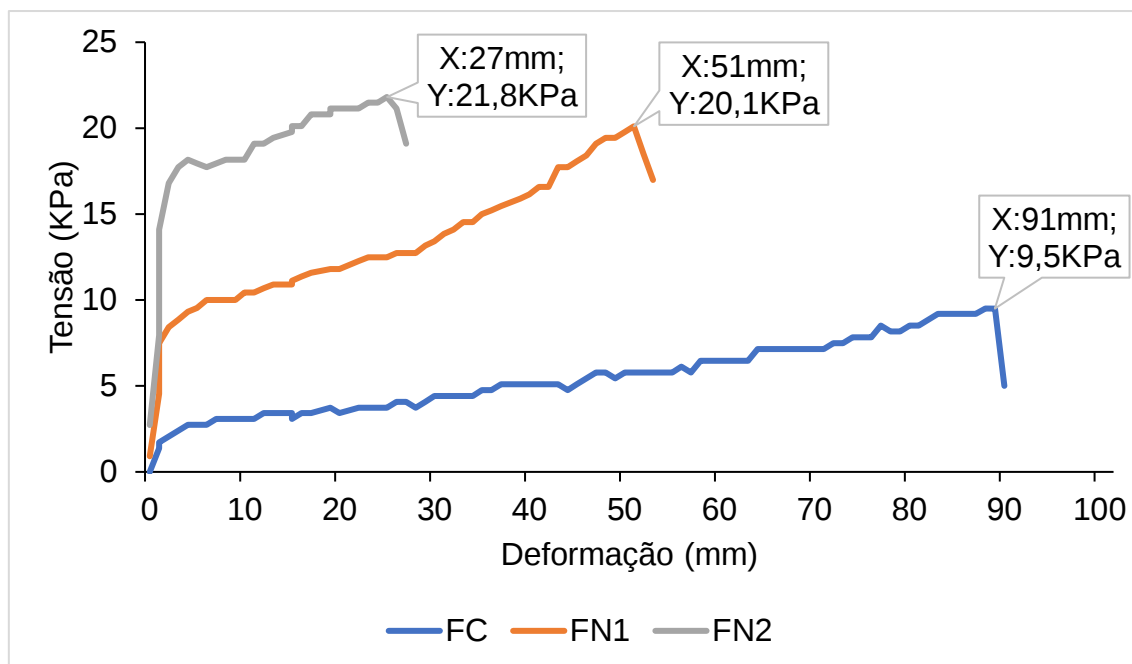
Os estudos de Monteiro *et al.* (2017), apresentaram resultados semelhantes, e apontaram que a diminuição da solubilidade dos filmes pode ser devido ao volume da matriz de biopolímero sendo reduzida pela interação do material de enchimento durante a formação do nanocompósito.

4.4 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas determinam a resposta dos materiais às influências mecânicas externas, sendo esta resposta manifestada pela capacidade de desenvolverem deformações reversíveis, irreversíveis e resistirem à fratura. O aperfeiçoamento das propriedades mecânicas de filmes biopoliméricos se dá pela capacidade de aumento de sua flexibilidade, que por sua vez, é medido pelo alongamento até que haja a ruptura e está definida como a capacidade que o filme tem para deformar antes de se quebrar (SAURABH, 2015).

Os resultados de tensão na ruptura e alongação dos biofilmes produzidos nas diferentes formulações testadas são apresentados na Figura 10.

Figura 10 – Curva de tensão versus deformação dos filmes de gelatina: controle (FC), e com adição de argila bentonita FN1 e FN2.



Fonte: autoral.

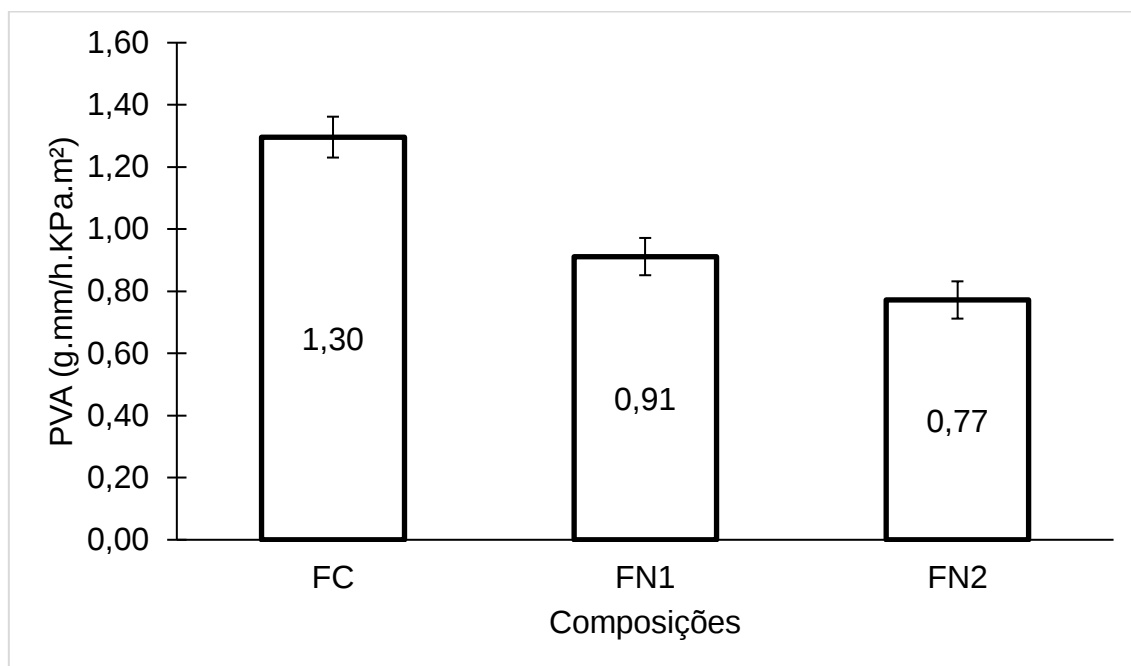
As curvas da Figura 10 representam os resultados obtidos nos ensaios mecânicos, tensão de ruptura e alongação dos biofilmes produzidos nas diferentes formulações testadas. O filme controle obteve a maior deformação (DF), 91mm, porém, suportou a menor tensão de ruptura (TR), 9,5 KPa. Com a adição da nanoargila os filmes aumentaram a tensão enquanto diminuía a deformação. O FN2, apresentou a maior TR, 21,8 KPa, enquanto sua deformação máxima foi de 27 mm, o FN1 apresentou uma deformação de 51 mm e TR de 20,1 KPa.

Segundo Yu *et al.* (2006), ligações de hidrogênio entre a argila e o biopolímero, além de influenciar na redução da hidrofilicidade, são responsáveis por melhorias significativas nas propriedades mecânicas, propriedades de barreira e resistência à solventes.

4.5 PERMEABILIDADE AO VAPOR D'ÁGUA (PVA)

A Figura 11 ilustra os efeitos da incorporação da argila bentonita modificada sobre os valores da PVA do filme de gelatina e glicerol.

Figura 11 – Permeabilidade ao vapor d'água dos filmes.



Fonte: autoral.

Observando a Figura 11, pode-se perceber que os valores da PVA diminuíram, tendo o FN2 redução de 40,8% em relação ao filme de gelatina controle por apresentar uma estrutura esfoliada, exibindo a menor PVA (0,77 g.mm/h.KPa.m²) dentre os três filmes. O FN1 apresentou um PVA igual 0,91 g.mm/h.KPa.m² evidenciando uma diferença significativa em relação ao filme controle e um valor superior ao FN2, mostrando que o FN2 realmente apresentou menor valor de permeação entre os filmes analisados.

Para Rastogi *et al.* (2015), filmes proteicos geralmente apresentam barreiras de vapor de água reduzida. A permeabilidade diminui com o aumento da hidrofobicidade da matriz. A adição de substâncias hidrofóbicas em uma solução filmogênica aumenta a propriedade de barreira ao vapor d'água, consequentemente, a difusividade da água através da proteína interfacial diminui e, portanto, a PVA é reduzida.

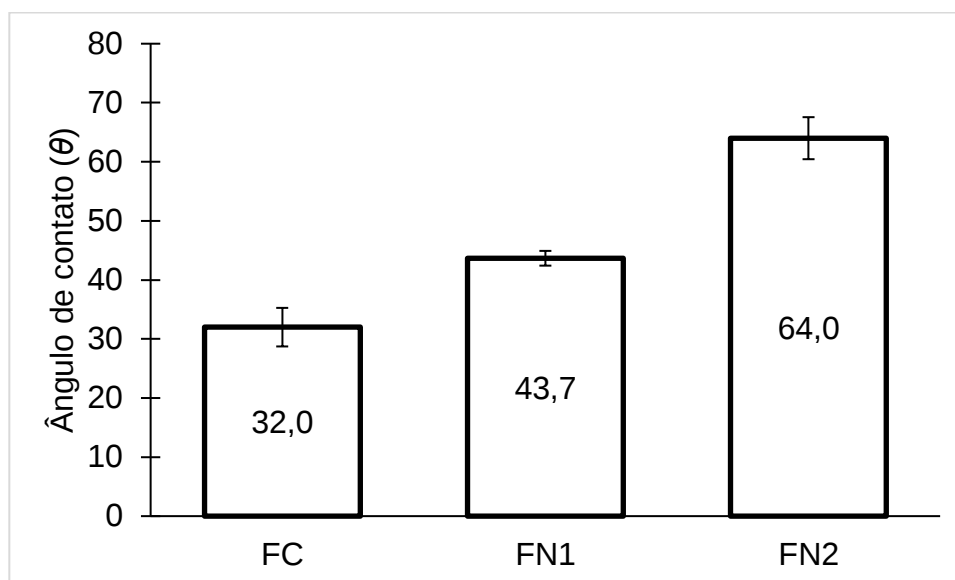
De acordo com Zhao *et al.*, (2017) os filmes de bionanocompósitos apresentam características melhoradas em relação ao biofilme original, já que

os argilominerais são dispersados pela matriz polimérica, dando ao argilomineral um caráter de barreira.

4.6 ÂNGULO DE CONTATO

A Figura 12 ilustra o ângulo de contato da gota d'água sobre a superfície dos filmes: controle, FN1 e FN2.

Figura 12 – Ângulo de contato da gota d'água sobre os filmes.



Fonte: autoral.

A Figura 12 mostra um ângulo de 32° formado entre a gota d'água e o filme controle de gelatina, evidenciando a tendência que a gelatina tem de interagir com o meio polar. A utilização da argila bentonita modificada como material de reforço em um teor de 5% no FN2, obteve o maior ângulo de contato, aumentando em 50% com relação ao filme controle tendo um ângulo de 64° . E o FN1 apresentou um ângulo de contato de $43,7^\circ$, mostrando um caráter mais hidrofóbico que o filme controle.

Por fim, dentre os filmes analisados o FN2 foi o que estabeleceu menor interação com o meio polar. Pode-se dizer, que essa interação está relacionada com a compatibilidade eletrostática entre a gelatina e a argila modificada, de forma que quanto são maior os grupos funcionais do modificador orgânico, maior é o espaço entre as camadas de silicato que a estrutura polimérica encontra para

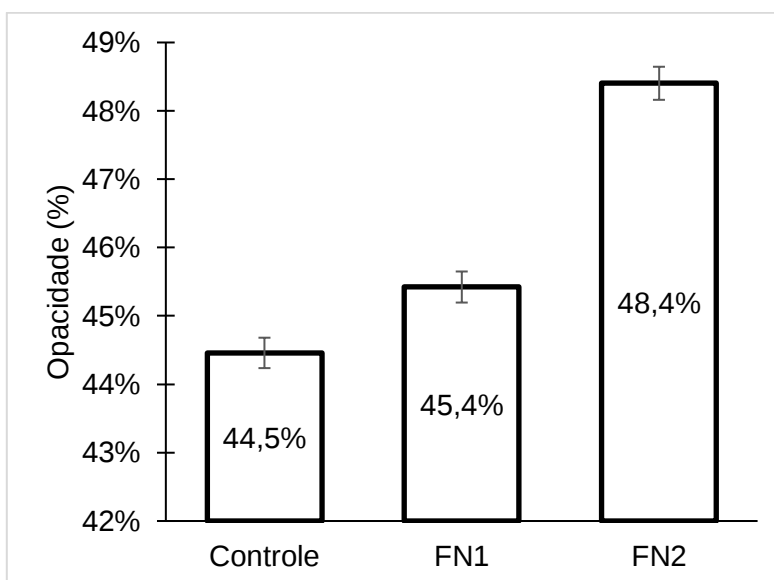
se entrelaçar, estabelecendo ligações intermoleculares com tais grupos funcionais (CRÉTOIS *et al.*, 2014). Portanto, as camadas de silicato se dispersam uniformemente ao longo da estrutura da gelatina reduzindo a capacidade desta de realizar ligações de hidrogênio com o meio.

4.7 PROPRIEDADES ÓPTICAS

4.7.1 Opacidade

Visualmente os filmes devem apresentar opacidade e coloração atrativas e que não se modifiquem com o passar do tempo, para que a aceitação do produto não seja prejudicada pelo tempo de armazenamento (RUIZ-HITZKY *et al.*, 2013). Os resultados da adição e consequentemente do aumento do teor de argila bentonita nos filmes de gelatina sobre os valores da opacidade são ilustrados na Figura 13.

Figura 13 – Opacidade dos filmes (diferenças estatísticas $p < 0,01$).



Fonte: autoral.

A passagem de luz nos filmes de gelatina diminuiu com a presença da argila como mostra a Figura 13. Os valores da opacidade do filme controle tiveram uma diferença significativa quando comparado com o FN. O filme de gelatina controle mostrou 44,5% de opacidade, sendo esta aumentada para 45,4% e 48,4% nos teores de 2,5% e 5%, respectivamente.

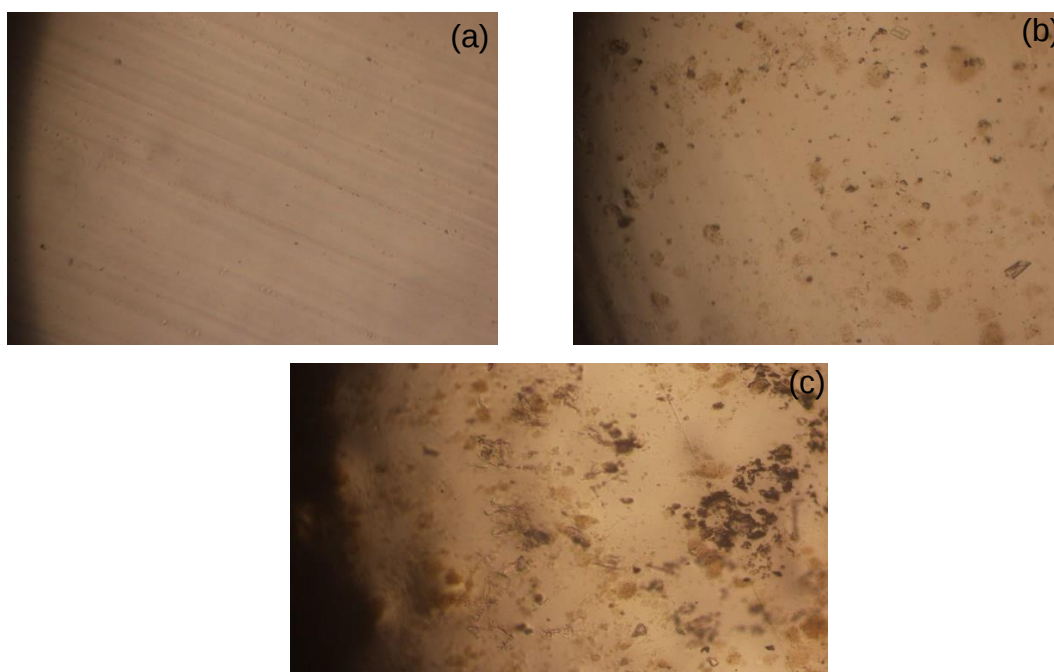
Segundo Giannakas *et al.*, (2014), a maior redução na transmissão de luz dos filmes de nanocompósitos em relação ao filme controle sugere que a argila não foi completamente dispersa, por formar aglomerações intercaladas na matriz do biopolímero, impedindo a passagem de luz através da película.

4.7.2 Microscopia óptica

A Figura 14 mostra as imagens feitas sobre os filmes de gelatina controle, FN1 e FN2 em um microscópio óptico. As micrografias mostram uma alteração na morfologia das superfícies dos filmes de gelatina com o conteúdo de reforço. Nas micrografias das Figura 14 (b) e (c) que são os FN1 e FN2, respectivamente, observou-se a presença de cristais maiores que os grânulos de gelatina, devido à presença do material de reforço (Cyras *et al.*, 2008).

Na Figura 14 (c), é possível observar a dispersão das camadas de silicato, evidenciando o maior grau de esfoliação, quando comparada com a Figura 14 (a) e (b). Esses resultados explicam os melhores resultados do FN2 em relação ao FN1, sobre as propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis que também são observadas em outros estudos tais como o de Shah *et al.*, (2016).

Figura 14 – Micrografias ópticas dos filmes: (a) Controle, (b) FN1 e (c) FN2.



Fonte: Autoral.

5.0 CONCLUSÕES

- A gelatina apresenta características apropriadas para obtenção de biopolímeros, produzindo filmes transparentes e de fácil manuseabilidade, de acordo com os testes realizados;
- A Incorporação de nanoargila favoreceu o surgimento de propriedades de barreira, com melhoria e diminuição considerável da permeação de vapor de água;
- As propriedades mecânicas dos filmes foram fortemente influenciadas pelo teor de argila incorporada sobre os mesmos, aumentando a tensão de ruptura e diminuindo a deformação das películas;
- Por fim, foi possível obter um filme de gelatina com as propriedades físico-química melhoradas, em relação ao filme de gelatina de controle, utilizando como material de reforço a argila bentonita modificada por trocas aniônicas.

6.0 REFERÊNCIAS

CAETANO, K. S.; LOPES, N. A.; COSTA, T. M.; BRANDELLI, A.; RODRIGUES, E.; FLÔRES, S. H.; OLIVEIRA, F. C. Characterization of active biodegradable films based on cassava starch and natural compounds. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 16, p. 138-147, 2018.

CASTILLO, L. A.; LÓPEZ, O. V.; GHILARDI, J.; VILLAR, M. A. BARBOSA, S. E.; GARCÍA, M. A. Termoplastic starch/talc bionanocomposites. Influence of particle morphology on final properties. **Food Hydrocolloids**, v.51, p. 432-440, 2015.

CHAPLIN, M. **Water Structure and Science**, 2018. Disponível em: <www1.lsbu.ac.uk/water/gelatin.html>. Acesso em: janeiro de 2019.

CHEN, J. H.; YANG, M. C. Preparation and characterization of nanocomposite of maleated poly (butylene adipate-co-terephthalate) with organoclay. **Materials Science and Engineering: C**, v. 46, p. 301-308, 2015.

CHIU, C. W.; HUANG, T. K.; WANG, Y. C.; ALAMANI B. G.; LIN, J. J. Intercalation strategies in clay/polymer hybrids. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 3, p. 443-485, 2014.

CHIVRAC, F.; POLLET, E.; DOLE, P.; AVÉROUS, L.; Starch-based nano-biocomposites: Plasticizer impact on the montmorillonite exfoliation process. **Carbohydrate Polymers**, v. 79, n. 4, p. 941-947, 2010.

CRÉTOIS, R.; FOLLAIN, N.; DARGENT, E.; SOULESTIN, J.; BOURBIGOT, S.; MARAIS, S.; LEBRUN, L. Microstructure and barrier properties of PHBV/organoclays bionanocomposites. **Journal of Membrane Science**, v. 467, p. 56-66, 2014.

CRITCHELL, K.; BAUER-CIVIELLO, A.; BENHAM, C. Plastic Pollution in the Coastal Environment: Current Challenges and Future Solutions. **Coasts and Estuaries**, p. 595-609, 2019.

CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; MINH-TAN, T. T.; VAZQUEZ, A. Physixal and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 73, p. 55-63, 2008.

DAIRI, N.; FERFERA-HARRAR, H.; RAMOS, M.; GARRIGÓS, M. C. Cellulose acetate/AgNPs-organoclay and/or thymol nano-biocomposite films with combined antimicrobial/antioxidant properties for active food packaging use. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 508-523, 2019.

DE OLIVEIRA, Victor Rafael Leal. **Avaliação da incorporação de cera de abelha na hidrofobização de filmes biopoliméricos e seu efeito como cobertura na conservação pós-colheita da goiaba** / Victor Rafael Leal de Oliveira. – 2017.

FAKHOURI, F. M.; MARTELLI, S. M.; CAON, T.; VELASCO, J. I.; MEI, L. H. I. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. **Postharvest Biology and Technology**, v. 109, p. 57-64, 2015.

FALCÓ, Irene; FLORES-MERAZ, P. L.; RANDAZZO W.; SÁNCHEZ, G.; RUBIO, A. L.; FABRA, M. J. Antiviral activity of alginate-oleic acid based coatings incorporating green tea extract on strawberries and raspberries. **Food Hydrocolloids**, v. 87, p. 611-618, 2019.

FARIAS, S. S.; SIQUEIRA, S. M. C.; CRISTINO, J. H.. Biopolímeros: uma alternativa para promoção do desenvolvimento sustentável. **Geonorte**, v. 7, n. 26, p. 61-77, 2016.

FERREIRA, H. S.; CAMPOS, L. F. A.; MENEZES, R. R.; CARTAXO, J. M.; SANTANA, L. N. L. NEVES, G. A.; FERREIRA, H. C. Influence of the process variables on obtaining organoclays. **Cerâmicos**, v. 59, p. 277-284, 2013.

GE, L.; LI, X.; ZHANG, R.; YANG, T.; YE, X.; LI, D.; MU, C. Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. **Food Hydrocolloids**, v. 51, p. 129 – 135, 2015.

GIANNAKAS, A.; GRIGORIADI, K.; LEONTIOU, A.; BARKOULA, N. M.; LADAVOS, A. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 108, p. 103-111, 2014.

GOMES, M. A.; ASCHERI, D. P. R.; CAMPOS, A. J. Characterization of edible films of *Swartzia burchelli* phosphated starches and development of coatings for post-harvest application to cherry tomatoes. **Semina: Ciências Agrárias, Londrina**, v.37, n.4, p.1897-1910, 2016.

GUERRERO, P.; NUR HANANI, Z. A.; KERRY, J. P.; DE LA CABA, K. Characterization of soy protein-based films prepared with acids and oils by compression. **Journal of Food Engineering**, v. 107, n. 1, p. 41-49, 2011.

HENRIQUE, C. M.; P. CEREDA, M.; B. S. SARMENTO, S. Características físicas de filmes biodegradáveis produzidos a partir de amidos modificados de mandioca. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, vol. 28, núm. 1, p. 231-240, 2008.

HUANG, M. F.; YU, J. G.; MA, X. F.; JIN, P. High performance biodegradable thermoplastic starch—EMMT nanoplastics. **Polymer**, v. 46, n. 9, p. 3157-3162, 2005.

HUSKIC M.; ZIGON, M.; IVANKOVIC, M. Comparison of the properties of clay polymer nanocomposites prepared by montmorillonite modified by silane and by quaternary ammonium salts. **Applied Clay Science**, v. 85, p. 109-115, 2013.

JAMBECK J. R.; Geyer, R.; Wilcox C.; Siegler, T. R.; Perryman, M.; Andrady, A.; Narayan, R.; Law, K. L. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science**, v. 347, p. 768–771, 2015.

JAMRÓZ, E.; KULAWIK, P.; KRZYSCIAK, P.; CWIERTNIA, K. T.; JUSZCZAK, L. Intelligent and active furcellaran-gelatin films containing green or pu-erh tea extracts: Characterization, antioxidant and antimicrobial potential. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 122, p. 745-757, 2019.

KASIDONI, M.; MOUSTAKAS, K.; MALAMIS, D.; The existing situation and challenges regarding the use of plastic carrier bags in Europe. **Waste Management & Research**, v. 33, n. 5, p. 419-428, 2015.

KAUSAR, A.; IQBAL, M.; JAVED, A.; AFTAB, K.; NAZLI, Z. H.; BHATTI, H. N.; NOUREN, S. Dyes adsorption using clay and modified clay: A review. **Journal of Molecular Liquids**, v. 256, p. 395-407, 2018.

LI, M.; GUO, Q. The preparation of the hydrotalcite-based composite phase change Material. **Applied Energy**, v. 156, p. 207-212, 2015.

LIAO, X.; REN, L.; CHEN, D.; LIU, X.; ZHANG, H. Nanocomposite membranes based on quaternized polysulfone and functionalized montmorillonite for anion-exchange membranes. **Journal of Power Sources**, v. 286, p. 258-263, 2015.

LIU, F.; CHIOU, B. S.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; ZHANG, Y.; LI, Y.; MCHUGH, T. H.; ZHONG, F. Study of combined effects of glycerol and transglutaminase on properties of gelatin films. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 1-9, 2017.

LIU, H.; CHAUDHARY, D.; YUSA, S. I.; TADÉ, M. O. Glycerol/starch/Na⁺-montmorillonite nanocomposites: A XRD, FTIR, DSC and ¹H NMR study. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 4, p. 1591-1597, 2011.

LUCENA, C. A. A.; COSTA, S. C.; ELEMEN, G. R. A.; MENDONÇA, E. A. M.; OLIVEIRA, E. E. Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros**, v. 27, p. 35-41, 2017.

Ministério do Meio AMBIENTE (Org.). **Qual é o impacto das embalagens no meio ambiente?** Disponível em: <<http://www.mma.gov.br/responsabilidade-socioambiental/producao-e-consumo-sustentavel/consumo-consciente-de-embalagem/impacto-das-embalagens-no-meio-ambiente>>. Acesso em: 20 de janeiro de 2019.

MONTEIRO, M. K. S.; OLIVEIRA, V. R. L.; SANTOS, F. K. G.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; SILVA, R. R.; SILVA, K. N. O. Analysis of Water Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Cassava Starch and Natural Clay or Modified by Anionic Exchange. **Materials Research**, v. 20, supl. 2, 2017.

MONTEIRO, M. K. S.; OLIVEIRA, V. R. L.; SANTOS, F. K. G.; NETO, E. L. B.; LEITE, R. H. L.; AROUCHA, E. M. M.; SILVA, R. R.; SILVA, K. N. O. Incorporation of bentonite clay in cassava starch films for the reduction of water vapor permeability. **Food Research International**, v. 105, p. 637-644, 2018.

MUJTABA, M.; MORSI, R. E.; KERCH, G.; ELSABEE, M. Z.; KAYA, M.; LABIDI, J.; KHAWAR, K. M. Current advancements in chitosan-based film production for food technology; A review. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 121, p. 889-904, 2019.

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

NUNES, A. C. T.. **Estudo de proposta alternativa para redução do impacto do uso de plástico no contexto ambiental no Brasil**. Dissertação (mestrado) – Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Departamento de Engenharia Civil e Ambiental, Programa de Pós-Graduação em Engenharia Urbana e Ambiental, 2018.

OLIVEIRA, C. I. R. de; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N. da and BERTOLINO, L. C. Characterization of betonite clays from cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). **Cerâmica**, v. 62, p. 272-277, 2016.

OLIVEIRA, V. R. L.; XAVIER, T. D. N.; ARAÚJO, N. O. ALMEIDA, J. G. L.; AROUCHA, E. M. M.; SANTOS F. K. G.; LEITE, R. H. L.; SILVA, K. N. O. Evaluation of Biopolimeric Films of Cassava Starch with Incorporation of Clay Modified by Ionic Exchange and its Application as a Coating in a Fruit. **Materials Research** v. 20, 2018.

PASSOS, Elthon Ferreira. **Síntese e caracterização de filmes a base de amido e glicerol com adição de argilominerais**. 2015. 56 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharel em Química), Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Pato Branco, 2015.

PATRICIO, J. S.; HOTZA, D.; NONI JUNIOR, A. Argilas adsorventes aplicadas à clarificação de óleos vegetais. **Cerâmica**, v. 60, n. 354, p. 171-178, 2014.

PODSHIVALOV, A.; ZAKHAROVA, M. GLAZACHEVA, E.; USPENSKAYA, M. Gelatin/potato starch edible biocomposite films: Correlation between morphology and physical properties. **Carbohydrate polymers**, v. 157, p. 1162-1172, 2017.

RASTOGI, V. K.; SAMYN, P. Bio-based Coatings for Paper Applications. **Coatings**, v. 5, n. 4, p. 887-930, 2015.

REDDY, M. M.; VIVEKANANDHAN, S.; MISRA, S.; BHATIA, S. K.; MOHANTY, A. K. Biobased plastics and bionanocomposites: Current status and future opportunities. **Progress in Polymer Science**, v. 38, n. 10-11, p. 1653-1689, 2013.

RUIZ-HITZKY, E.; DARDER, M.; FERNANDES, F. M.; WICKLEIN, B.; ALCÂNTARA, A. C. S.; ARANDA, P. Fibrous clays based bionanocomposites. **Progress in Polymer Science**, V. 38, P. 1392-1414, 2013.

SANTOS, M. T. M. **Uso de polissacarídeo de amido para síntese de biopolímero compatível para o encapsulamento e controle de dosagem de fármacos**. Botucatu, 2018

SANTOS, W. de Jesus dos. **Desenvolvimento e caracterização de filmes nanocompósitos de araruta (*Maranta Arundinacea*) e montmorillonita**. 2014. 79 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal da Bahia, Salvador-BA, 2014.

SAURABH, C. K.; GUPTA, S.; BAHADUR, J.; MAZUMDER, S.; VARIYAR, P. S.; SHARMA, A. Mechanical and barrier properties of guar gum based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 124, p. 77-84, 2015.

SHAH, K. J.; SHUKLA, A.D.; SHAH, D. O.; IMAE, T, Effect of organic modifiers on dispersion of orno clay in polymer nanocomposites to improve mechanical properties. **Polymer**, v. 97, p. 525-532, 2016.

SHANKAR, S.; RHIM, J. Bionanocomposite films for food packaging applications. **Reference Module in Food Science**, v. 45, p. 264-271, 2018.

SHARMA, B.; MALIK, P.; JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. **Materialstoday Communications**, v. 16, p. 353-363, 2018.

SILVA, W.A.; PEREIRA, J.; CARVALHO, C.W.P.; FERRUA, F.Q. Determinação da cor, imagem superficial topográfica e ângulo de contato de

filmes de diferentes fontes de amido. **Ciência Agrotécnica**, v. 31, p. 154-163, 2007.

SORADECH, S.; NUNTHANID, J.; LIMMMATVAPIRAT, S.; ANAN, M. L. Utilization of shellac and gelatin composite film for coating to extend the shelf life of banana. **Food Control**, v. 73, p. 1310-1317, 2017.

TANG, X.; ALAVI, S.; HERALD, T. J.; Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–clay nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**; v. 74; n.3, p. 552–558; 2008.

TONGDEESOONTORN, W.; MAUER, L. J.; WONGRUONG, S.; SRIBURI, P.; RACHTANAPUN, P. Effect of carboxymethyl cellulose concentration on physical properties of biodegradable cassava starch-based films. **Chemistry Central Journal**, v. 5, 2011.

VICENTINO, S. L.; FLORIANO, P. A.; DRAGUNSKI, D. C.; CAETANO, J. Filmes de amidos de mandioca modificados para recobrimento e conservação de uvas. **Química Nova**, v. 34, p. 1309- 1314, 2011.

WANG, Qi; CAO, Jun; YU, Huan; ZHANG, Jiahui; YUAN, Y.; SHEN, X.; LI, C. The effects of EGCG on the mechanical, bioactivities, cross-linking and release properties of gelatin film. **Food Chemistry**, v. 271, p. 204-210, 2019.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymers blends and composites from renewable resources. **Progress in polymer Science**, v. 31, p. 576-602, 2006.

ZHAO, Q.; CHOO, H.; BHATT, A.; BURNS, S. E.; BATE, B. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclay in barrier applications. **Applied Clay Science**, v. 142, p. 2-20, 2017.