

Efeito de diferentes tipos de montmorilonita sobre as propriedades físicas de filmes de acetato de celulose

Júlie Evany Dos Santos Carneiro, Priscylla Rodrigues Vilella, Ariane Nogueira Saldanha, Miriam Fontes Araujo Silveira, Deivis de Moraes Carvalho, Robson Maia Geraldine

Universidade Federal de Goiás, Campus Samambaia- Rodovia Goiânia/Nova Veneza Km0- Caixa Postal 131, 74001-970, Goiânia, GO, Brasil. E-mails: julievanyufg@gmail.com, priscyllarvilela@gmail.com, ariane.saldanha12@gmail.com, miriamfas.ufg@gmail.com, deivism.carvalho@gmail.com, robson.agro.ufg@gmail.com

Resumo: A nanotecnologia vem inovando e revolucionando o mundo científico, tendo como característica principal a diversificação. As indústrias de embalagens têm procurado substituir os polímeros sintéticos por biopolímeros e, com objetivo de melhorar suas propriedades mecânicas, têm incorporado nanocompostos em embalagens biodegradáveis. Assim, o presente trabalho objetivou produzir filmes de acetato de celulose incorporados com nanopartículas de diferentes tipos de montmorilonita (MMT), Cloisite® Na⁺ (natural), Cloisite® 15A, Cloisite® 10A e Cloisite® 30B, e avaliar suas propriedades mecânicas, ópticas e de permeabilidade ao dióxido de carbono. Os filmes foram produzidos pelo método *casting*, com a incorporação de 6% da respectiva argila MMT. No filme controle não se utilizou MMT. As propriedades mecânicas foram determinadas em máquina universal de ensaios (INSTRON), a taxa de permeabilidade ao dióxido de carbono em analisador de permeabilidade a gases e a cor e a opacidade em aparelho Color QUEST II. A espessura dos filmes não variou em função dos tratamentos, apresentando média de 58,83 ± 3,91 µm. A incorporação das MMT resultou na redução de, aproximadamente, 20% na tensão de ruptura e 63% na elongação dos filmes em relação ao filme controle. Porém, não alterou o módulo de Young e a permeabilidade ao dióxido de carbono. As propriedades mecânicas dos filmes não foram afetadas significativamente pelo tipo de argila. Os filmes dos tratamentos com MMT Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 10A apresentaram maior variação de cor, com um aumento médio de 46%, em relação ao filme controle. Houve aumento significativo na opacidade dos filmes com a incorporação de MMT em relação ao filme controle. O filme com MMT Cloisite® Na⁺ diferiu estatisticamente dos demais, apresentando maior opacidade, com um aumento de, aproximadamente, 56% em relação ao filme controle.

Palavras chave: Embalagem, Permeabilidade, Nanocomposto, Opacidade.

Effect of different types of montmorillonite on the physical properties of cellulose acetate films

Abstract: Nanotechnology has been innovating and revolutionizing the scientific world, with diversification as its main characteristic. Packaging companies have sought to replace synthetic polymers with biopolymers and, in order to improve their mechanical properties, have incorporated nanocomposites into biodegradable packages. Thus, the present work aimed to produce cellulose acetate films incorporated with nanoparticles of different types of montmorillonite (MMT), Cloisite® Na⁺ (natural), Cloisite® 15A, Cloisite® 10A and Cloisite® 30B and to evaluate its mechanical, optical properties and permeability to carbon dioxide. The films were produced by the casting method, with the incorporation of 6% of the respective MMT clay. No MMT was used in the control film. The mechanical properties were determined in a universal test machine (INSTRON), the carbon dioxide permeability rate in the gas permeability and color analyzer, and the opacity in Color QUEST II. The thickness of the films did not vary according to the treatments, presenting an average of 58.83 ± 3.91 µm. The incorporation of the MMT resulted in a reduction of approximately 20% in the rupture stress and 63% in the elongation of the films in relation to the control film. However, it did not alter the Young's modulus and the permeability to carbon dioxide. The mechanical properties of the films were not significantly affected by the type of clay. The films of the treatments with MMT Cloisite® Na⁺ and Cloisite® 10A presented greater color variation, with an average increase of 46%, compared to the control film. There was a significant increase in the opacity of the films with the incorporation of MMT in relation to the control film. The film with MMT Cloisite® Na⁺ differed statistically from the others, presenting higher opacity, with an increase of approximately 56% in relation to the control film.

Keywords: Packaging, Permeability, Nanocomposite, Opacity.

Introdução

O conceito de nanotecnologia tem se difundido amplamente no meio científico. É definida como sendo o desenvolvimento de pesquisa e tecnologia nos níveis atômico, molecular ou macromolecular na faixa de dimensões entre 1 e 100 nm. Cabe enfatizar que na nanoescala surgem novos fenômenos que não aparecem na macroescala, como propriedades físicas e químicas que são significativamente diferentes (Borschiver et al., 2005 & Duran, Mattoso, Morais, 2006).

A nanotecnologia está presente em todas as áreas da ciência. Por exemplo, no setor alimentício usa-se a montmorilonita (MMT) na elaboração de nanocompósitos e na incorporação de filmes poliméricos, onde se deseja do material maior estabilidade térmica e química, flexibilidade, baixos impactos ambientais e resistência mecânica (Shiguihara, 2010). A montmorilonita é o nome dado à argila, sendo esta o argilomineral mais abundante na natureza, originária da alteração das cinzas vulcânicas. Apresenta desta forma, um baixo custo quando comparada com outras nanocargas, possui moderada carga negativa superficial, elevada capacidade de troca de cátions, elevada rigidez dentre outras características (Zehetmeyer et al. 2012).

Vários autores relatam que a incorporação de nanocomposto de montmorilonitas em embalagens, tem apresentado melhorias nas propriedades mecânicas, na de barreira ao vapor de água e dióxido de carbono, na capacidade de delaminação somada à alta resistência a solventes e na estabilidade térmica necessária aos processos de polimerização e extrusão (Paiva, Morales, Guimarães, 2006, Zhong et al., 2007 & Zehetmeyer et al. 2012)

Nanocompostos têm sido testados em embalagens biodegradáveis. Estas vêm ganhando mercado (Yam, Takhistov, Miltz, 2005 & Braga, Peres, 2010), devido à redução dos impactos gerados ao meio ambiente. Por isto, o mercado de polímeros convencional modificou sua ideologia de substituir fontes não renováveis por fontes renováveis.

Uma das opções de fonte renovável que a indústria vem utilizando são os biopolímeros (Braga & Peres, 2010). Dentre eles têm-se os derivados acetilados de celulose (acetato de celulose) que podem ser produzidos por reações de acetilação. Estas ocorrem comumente com o

uso de ácido acético como solvente, anidrido acético como agente acetilante e ácidos sulfúrico e perclórico como catalisadores. O acetato de celulose é produzido pela substituição dos grupos de hidroxila das unidades de glicose por grupos acetilas, sendo amorfo, não tóxico, inodoro, estável em óleos minerais, permeável ao vapor de água e, dependendo do grau de substituição, solúvel em acetona (Cerqueira et al., 2010).

O presente trabalho objetivou produzir filmes de acetato de celulose incorporados com nanopartículas de diferentes montmorilonita (MMT) e avaliar suas propriedades mecânicas, ópticas e de permeabilidade ao dióxido de carbono.

Material e métodos

Para a preparação dos filmes foram utilizados acetato de celulose, doado pela empresa Rhodia, acetona (99,5% de pureza) e quatro tipos de argila montmorilonita (Cloisite® Na⁺ (natural), Cloisite® 15A, Cloisite® 10A e Cloisite® 30B), fornecidos pela Southern Clay Products.

Produção dos filmes

Os filmes de acetato de celulose e argila montmorilonita (MMT) foram produzidos pelo método *casting* (Silveira et al., 2007). Flocos de acetato de celulose e acetona, proporção 1:10 (p/v), foram colocados em frascos com tampa e agitados. Em seguida foi adicionada a argila MMT, Cloisite® Na⁺, Cloisite® 15A, Cloisite® 10A e Cloisite® 30B, na concentração de 6%, sendo os tratamentos denominados, respectivamente, NAT, 15A, 10A e 30B. O tratamento controle (CON) foi obtido sem a adição de MMT. Os frascos foram novamente submetidos à agitação mecânica em agitador de tubos, à temperatura ambiente, até a dissolução completa. A solução filmogênica foi espalhada sobre uma placa de vidro e, após a secagem à temperatura ambiente, os filmes foram removidos.

Espessura

A espessura foi determinada através da média dos valores obtidos de 10 pontos aleatórios de cada filme, utilizando-se micrômetro de bancada com resolução de 0,0001 mm (Qualitylabor, modelo MEP/Q, Perus/São Paulo, Brasil).

Propriedades mecânicas

Corpos de prova de 14 cm de comprimento e 1 cm de largura, obtidos de acordo com a Norma da American society for testing and material [ASTM-D638-02] (2002), foram

submetidos à tração em uma máquina universal de ensaios (INSTRON, série 5500, Noewood, EUA). As propriedades de tensão na ruptura (MPa), módulo de Young (MPa) e alongação (%) foram determinadas segundo a Norma ASTM-D882-09 (2009), utilizando velocidade de 12,5 mm/min.

Permeabilidade ao dióxido de carbono

A taxa de permeabilidade ao dióxido de carbono foi determinada utilizando-se analisador de permeabilidade a gases (Labthink Instruments, PERMEC VAC - V1, Jinan, China) à temperatura de $23,2 \pm 1$ °C e umidade relativa de $50 \pm 2\%$, conforme método padrão ASTM-D1434-82 (2009). A área do filme exposta à análise foi de $38,46 \text{ cm}^2$.

Cor e opacidade

A cor e a opacidade foram determinadas em aparelho Color QUEST II (Hunterlab, série 6553, Reston, EUA), com Universal Software Versions 3.6, operando no padrão CIE L* a* b*. Para cálculo das coordenadas de cor, foi estabelecido o iluminante D65, o ângulo de 10° para o observador e a escala do sistema de cor CIELab (Ravi, Prakash, Bhat, 2005). As coordenadas medidas foram: L* (luminosidade), a* (tonalidades de verde a vermelho) e b* (tonalidades de azul a amarelo). As determinações foram feitas em triplicata com corpos de prova de 2 x 2 cm, após a calibração do colorímetro com um fundo padrão branco, cinza e preto.

Análise estatística

O experimento foi conduzido em delineamento inteiramente casualizado com cinco

repetições. Os testes de tração foram realizados em 10 replicatas e a permeabilidade ao dióxido de carbono, a cor e a opacidade em triplicata. Os dados foram submetidos à Análise de Variância (ANOVA) e as diferenças entre os tratamentos ao teste de Tukey, a 5% de probabilidade, com auxílio do programa Sisvar (Ferreira, 2011).

Resultados e discussão

A espessura dos filmes de acetato de celulose produzidos com ou sem MMT não variou, independentemente do tipo de argila, sendo a média igual a $58,83 \pm 3,91 \mu\text{m}$.

Na Tabela 1 estão apresentados os resultados obtidos das propriedades mecânicas dos filmes. Observou-se que com a incorporação das diferentes MMT em filmes de acetato de celulose houve redução significativa ($p \leq 0,05$) nas propriedades de tensão de ruptura e alongação, em relação ao filme controle. Isso significa, que os filmes com MMT não suportaram a mesma tensão aplicada ao filme controle, antes de se romperem, e que se tornaram menos elásticos. Segundo Garcia, Spim e Santos (2012), a tensão de ruptura é a última tensão suportada pelo material antes da quebra. A alongação expressa a deformação total, relacionada com a variação do comprimento inicial e final sofrida pelo material durante a análise (ASTM-D882-09, 2009).

Tabela 1 - Propriedades mecânicas dos filmes de acetato de celulose.

Tipos de filmes*	Tensão de Ruptura (MPa)	Elongação (%)
CON	$59,75 \pm 2,48^b$	$6,47 \pm 1,08^b$
NAT	$48,20 \pm 1,23^a$	$2,43 \pm 0,21^a$
15A	$47,29 \pm 2,65^a$	$2,36 \pm 0,23^a$
10A	$47,29 \pm 1,80^a$	$2,36 \pm 0,85^a$
30B	$47,58 \pm 3,34^a$	$2,30 \pm 0,22^a$

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

*CON - controle (sem adição de MMT); NAT - 6% de MMT natural; 15A - 6% de MMT 15A; 10A - 6% de MMT 10A; 30B - 6% de MMT 30B.

A adição de 6% de MMT nos filmes resultou em diminuição de, aproximadamente, 20% na tensão de ruptura, em relação ao filme controle. Porém, Park et al. (2004), trabalhando com filmes de acetato de celulose incorporados com argila Cloisite 30B, e Wibowo et al. (2006), com filmes de acetato de celulose incorporados com argila organicamente modificada e plastificante à base de citrato, observaram um aumento de 20% e 60%, respectivamente.

Observou-se uma redução de 63% na elongação dos filmes incorporados com MMT em relação ao filme controle. Os resultados são semelhantes aos obtidos por Takeuchi (2012) em seus estudos com adição de 3% de MMT 10A e óleo resina de açafrão (*Curcuma longa L.*) em filmes de acetato de celulose. Hong e Rhim (2012), Liu e Tu (2011) verificaram, também, redução na elongação de filmes incorporados com argila.

Os valores do módulo de Young não diferiram significativamente entre as amostras dos filmes, apresentando valor médio de $4271,39 \pm 150,59$ MPa. A rigidez dos filmes não foi alterada com a incorporação de MMT. Almeida (2010), em seus estudos com filmes de acetato de celulose

com adição de MMT Cloisite 30B, 10A e Nanofil (MMT natural), observou o mesmo. Entretanto, Wibowo et al. (2006) verificaram um aumento de 80% no módulo de Young em filmes de acetato de celulose incorporados com argila organicamente modificada e plastificante a base de citrato,

As propriedades mecânicas dos filmes não foram afetadas significativamente pelo tipo de argila. Provavelmente, a dispersão e a interação das MMT com a matriz polimérica ocorreram de forma semelhante.

A incorporação de 6% de MMT não afetou a permeabilidade ao dióxido de carbono (Tabela 2), visto que os filmes com argila não apresentaram diferença significativa ($p > 0,05$) em relação ao filme controle. Porém, houve diferença significativa ($p \leq 0,05$) entre os filmes dos tratamentos NAT e 10A. Segundo Zhong et al. (2007), as propriedades de barreira tendem a ser eficientes quando a carga de argila é superior a 5%. Porém, Soares et al. (2007) observaram redução na taxa de permeabilidade ao vapor de água com a adição de 5% do nanocomposto MMT, podendo ser devido a menor interação com a matriz polimérica.

Tabela 2 - Permeabilidade dos filmes de acetato de celulose ao dióxido de carbono.

Tipos de filmes*	Permeabilidade ao CO ₂ (cm ³ /m ² . 24h.0,1MPa)
COM	3423,40 ± 605,07 ^{ab}
NAT	2567,07 ± 633,64 ^a
15 ^a	2828,65 ± 398,26 ^{ab}
10 ^a	3594,81 ± 585,92 ^b
30B	2760,09 ± 270,72 ^{ab}

Médias seguidas pela mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

*CON - controle (sem adição de MMT); NAT - 6% de MMT natural; 15A - 6% de MMT 15A; 10A - 6% de MMT 10A; 30B - 6% de MMT 30B.

Segundo Osman et al. (2005), a dispersão dos nanocompostos na matriz polimérica dificilmente ocorre totalmente e a morfologia híbrida dos filmes pode não resultar em melhorias ou, ainda, casos em que algumas propriedades regridem (Pegoretti et al., 2004).

Na Tabela 3 estão apresentados os resultados de variação de cor (ΔE) e opacidade dos filmes. Observa-se que os filmes dos

tratamentos 15A e 30B não diferiram estatisticamente ($p > 0,05$) do filme controle com relação à variação de cor, porém existe uma tendência de aumento no valor desse parâmetro. Os filmes dos tratamentos NAT e 10A apresentaram maior variação de cor, com um aumento médio de 46%, em relação ao filme controle.

Tabela 3 - Parâmetros de cor e opacidade dos filmes de acetato de celulose.

Tipos de filmes*	ΔE *	Opacidade
CON	4,05 ± 0,66 ^a	8,74 ± 0,66 ^a
NAT	6,22 ± 0,63 ^c	13,66 ± 0,63 ^c
15A	5,06 ± 0,49 ^{ab}	9,81 ± 0,49 ^{ab}
10A	5,62 ± 0,52 ^{bc}	11,48 ± 0,52 ^b
30B	4,24 ± 1,82 ^a	10,58 ± 0,49 ^b

Médias seguidas pela mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey ($p > 0,05$).

*CON - controle (sem adição de MMT); NAT - 6% de MMT natural; 15A - 6% de MMT 15A; 10A - 6% de MMT 10A; 30B - 6% de MMT 30B.

Houve aumento significativo ($p \leq 0,05$) na opacidade dos filmes com a incorporação de MMT em relação ao filme controle, com exceção do filme do tratamento 15A. O filme do tratamento NAT diferiu estatisticamente ($p \leq 0,05$) dos demais, apresentando maior opacidade, com um aumento de, aproximadamente, 56% em relação ao filme controle. Esse filme foi o que apresentou menor transparência em relação aos demais filmes produzidos. Coelho (2013), ao avaliar a incorporação da MMT Cloisite 10A em filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD), nas concentrações de 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5 e 3,0 % p/p, observou um aumento significativo da opacidade com o aumento das concentrações do nanocomposto, tornando os filmes menos transparentes.

O aumento da opacidade dos filmes com a incorporação de argila faz deles uma excelente alternativa para o acondicionamento de produtos sensíveis à luz. De acordo com Jorge (2013), a luz pode causar efeitos de oxidação em alguns tipos de alimentos, acarretando na perda de nutrientes, descoloração e desenvolvimento de odores.

Conclusão

A incorporação das diferentes MMT em filmes de acetato de celulose reduziu significativamente as propriedades de tensão de ruptura e alongação, porém não afetou o módulo de Young e a permeabilidade ao dióxido de carbono. As propriedades mecânicas dos filmes não foram afetadas significativamente pelo tipo de argila.

Os filmes dos tratamentos com MMT Cloisite® Na⁺ e Cloisite® 10A apresentaram

maior variação de cor em relação ao filme controle. A incorporação das argilas MMT afetou significativamente a opacidade dos filmes. Observou-se maior opacidade nos filmes com MMT Cloisite® Na⁺ e maior transparência nos filmes controle e nos filmes incorporados com MMT Cloisite® 15A.

Agradecimentos

À Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior [CAPES], pelo apoio financeiro.

Referências

Almeida, G. W. R. (2010). *Desenvolvimento e caracterização de filme nanocompósito de base celulósica e sua avaliação como embalagem ativa antimicrobiana*. (97f). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Viçosa, Departamento de Tecnologia de Alimentos, Viçosa, Minas Gerais, Brasil.

American society for testing and materials. (2002). *ASTM D 638 – 02: Standard test method for tensile properties of plastic*. Philadelphia.

American society for testing and materials. (2009). *ASTM D 882 – 09: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting*. Philadelphia.

American society for testing and materials. (2009). *ASTM D1434 - 82: Standard Test Method for*

Determining Gas Permeability Characteristics of Plastic Film and Sheeting. Philadelphia.

Braga, L.R., & Peres, L. (2010). Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão. *Boletim do Centro de Pesquisa de Processamento de Alimentos*, Curitiba, 28 (1), 69-84.

Borschiver, S., et al. (2005). Patenteamento em nanotecnologia: estudo do setor de materiais poliméricos nanoestruturados. *Polímeros*, São Carlos, 15 (4), 245-248.

Cerqueira, D. A., et al. (2010). Caracterização de acetato de celulose obtido a partir do bagaço de cana-de-açúcar por 1H-RMN. *Polímeros*, São Carlos, 20 (2), 85-91.

Coelho, L. B. (2013). *Efeito da incorporação do nanocomposto montmorilonita e do óleo essencial de orégano em filmes de polietileno de baixa densidade*. (80f). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Goiânia, Goiás, Brasil.

Durán, N., Mattoso, L. H. C., & Morais, P. C. (2006). *Nanotecnologia: introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação* (208p). São Paulo, ArtLiber:

Ferreira, D. F. (2011). Sisvar: a computer statistical analysis system. *Ciência e Agrotecnologia*, Lavras, 35 (6), 1039-1042.

Garcia, A., Spim, J. A., & Santos, C. A. (2012). *Ensaio dos materiais* (380p). Rio de Janeiro: WLTC.

Hong, S. I., & Rhim, J.W. (2012). Preparation and properties of melt-intercalated linear low density polyethylene/clay nanocomposite films prepared by blow extrusion. *LWT - Food Science and Technology*, London. 48 (1), 43-51.

Jorge, N. (2013). Embalagens para alimentos. *Cultura Acadêmica* (194p). Universidade Estadual Paulista: Cultura,

Liu, S.P., & Tu, L.C. (2011). Studies on mechanical properties of dispersing intercalated silane montmorillonite in low density polyethylene matrix. *International Communications in Heat and Mass Transfer*, Nova Iorque. 38 (7), 879-886.

Osman, M. A., et al. (2005). Tensile properties of polyethylene-layered silicate nanocomposites. *Polymer*, 46, 1653-1660.

Paiva, L. B., Morales, A. R., & Guimarães, T. R. (2006). Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonita organofílica. *Polímeros*, São Carlos, 16 (2), 136-140.

Park, H. M., et al. (2004). "Green" Nanocomposites from cellulose acetate bioplastic and clay: Effect of eco-friendly triethyl citrate plasticizer. *Biomacromolecules*, 5 (6), 2281-2288.

Pegoretti, A., et al. (2004). Recycled poly (ethylene terephthalate) / layered silicate nanocomposites: morphology and tensile mechanical properties. *Polymer*, 45, 2751-2759.

Ravi, R., Prakash, M., & Bhat, K. K. (2005). Sensory odour profiling and physical characteristics of edible oil blends during frying. *Food Research International*, Barking, 38 (1), 59-68.

Shiguihara, A. L. (2010). *Investigação dos processos de intercalação e esfoliação de hexaniobato lamelar e preparação de materiais híbridos com biopolímeros*. Tese de Doutorado, Universidade de São Paulo, Instituto de Química, São Paulo, Brasil.

Silveira, M. F. A., et al. (2007). Active film incorporated with sorbic acid on pastry dough conservation. *Food Control*, 18 (9), 1063-1067.

Soares, N. F. F., et al. (2007). Desenvolvimento e avaliação de filmes de base celulósica incorporados com nanocompostos e lactato de sódio para a conservação de carne bovina fresca. *Anais do Workshop de Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio* (pp. 91-93). Londrina: Embrapa, 3.

Takeuchi, A. P. (2012). *Caracterização antimicrobiana de componentes do açafrão (Curcuma longa L.) e elaboração de filmes ativos com montmorillonita e óleo resina de açafrão*. (50f). Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de Goiás, Escola de Agronomia e Engenharia de Alimentos, Goiânia, Goiás, Brasil.

Wibowo, A. C., et al. (2006). Biodegradable nanocomposites from cellulose acetate:

mechanical, morphological, and thermal properties. *Composites: Part A*, 37 (9), 1428-1433.

Yam, K.L., Takhistov, P.T., & Miltz, J. (2005). Intelligent packaging: concepts and applications. *Journal of Food Science*, 70 (1), R1-R10.

Zehetmeyer, G., et al. (2012). Evaluation of polypropylene / montmorillonite nanocomposites as food packaging material. *Polymer Bulletin*, Berlin, 68 (8), 2199–2217.

Zhong, Y., et al. (2007). Mechanical and oxygen barrier properties of organoclay-polyethylene nanocomposite films. *Polymer Engineering and Science*, Stanford, 47, 101-1107.

Recebido em: 07/05/2015
Aceito em: 15/03/2018