

Uso de líquido iônico na modificação de haloisita para o desenvolvimento de nanocompósitos de amido de mandioca para a obtenção de bioembalagens

Luana Decheti Gaike e Eveline Bischoff*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio Grande do Sul (IFRS) -

Campus Farroupilha.

Palavras-chave: Haloisita; Líquido iônico; bioembalagens

Introdução

Os polímeros são utilizados na proteção e preservação de alimentos. No entanto, possuem baixa biodegradabilidade uma vez que não podem ser degradados por processos comuns que ocorrem na natureza. Como consequência, a maior parte dos resíduos gerados são descartados em aterros sanitários ou incinerados causando poluição do solo, água e ar que ameaçam a saúde humana e o meio ambiente (Millican *et al.* 2021).

Uma das estratégias para reduzir o problema da poluição por polímeros é desenvolver materiais biodegradáveis, sendo as principais matérias-primas de interesse as proteínas (soro do leite, soja e fibroína de seda), polissacarídeos (quitosana, celulose, amido) (Gunawardene *et al.* 2021) e lípideos.

Entre os materiais biodegradáveis naturais, aqueles à base de amido mostram-se promissores por serem abundantes, sendo encontrado em caules, grãos e frutos de todas as plantas que possuem folhas verdes. Além disso, possuem baixo custo, são atóxicos, renováveis e biocompatíveis (Mittal *et al.* 2020).

O amido é um polímero que consiste em longas cadeias de moléculas de glicose unidas por ligações glicosídicas cuja fórmula química é $(C_6H_{10}O_5)_n$. No nível molecular, é composto por dois constituintes poliméricos principais (amilo e amilopectina), cujas propriedades e proporções variam dependendo da fonte (Matheus *et al.* 2023).

Apesar da capacidade de biodegradação dos filmes a base de amido, sua aplicação comercial tem sido limitada em virtude de suas propriedades mecânicas e de barreira inadequadas, quando comparadas aos polímeros tradicionais (Weligama Thuppahige *et al.* 2023). Sendo assim, uma das alternativas para contornar estas desvantagens é a obtenção de nanocompósitos a partir do emprego de nanopartículas, como a haloisita (HNT).

A HNT é um tipo de aluminossilicato 1:1, com uma composição de $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ e apresenta morfologia em formato de nanotubos. Sua estrutura química é composta por grupos aluminol localizados no interior dos nanotubos, enquanto que na superfície externa encontram-se os grupos siloxano com alguns grupos silanol/aluminol localizados nas arestas (Bischoff *et al.* 2016).

Apesar destes grupos interagirem por ligações de hidrogênio com as hidroxilas presentes no amido, dispersar os nanotubos de HNT ainda é desafiador, em razão de sua estrutura altamente coesa. Dessa forma, o uso de agentes dispersantes, como líquidos iônicos (LI) podem ser interessantes no auxílio deste processo (Bischoff *et al.* 2016). LI são formados por cátions orgânicos e ânions orgânicos ou inorgânicos que possuem temperaturas de fusão inferiores ou iguais a 100°C , ou seja, podem apresentar-se na forma líquida à temperatura ambiente.

Sendo assim, o objetivo deste trabalho é inicialmente avaliar o tempo reacional mais adequado para a absorção do LI na superfície da HNT para posterior incorporação em uma matriz polimérica de amido de maneira a se obter um material com desempenho satisfatório ao ser utilizado como embalagem de alimentos visando a substituição de polímeros tradicionais.

Metodologia

Os materiais utilizados:

- HNT comercializada pela Sigma Aldrich;
- Líquido iônico: Tetrafluorborato de 1-butil-3-metilimidazólio ($[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$); produzidos pela Ionic Liquids.

Preparação da HNT modificada (HNT-m)

A modificação da haloisita foi realizada utilizando-se uma proporção de 1:4 (m/mmol) HNT:LI em um Micro-ondas Family Plus, potência 900 Watts, marca Panasonic. Foram testados diferentes tempos de reações para avaliar o teor de modificação do $[\text{C}_4\text{MIm}][\text{BF}_4]$ na superfície da haloisita. Os tempos de reação avaliados foram de 1, 3, 10, 15 e 20 minutos.

Após a modificação, as HNT-m foram lavadas com etanol e filtradas a vácuo para remover o excesso de LI não reagido e, em seguida, foram secas a 80°C em estufa por 24h. A nomenclatura das amostras obtidas estão descritas na Tabela I.

Caracterizações das nanopartículas

Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET)

A morfologia das partículas de HNT foi avaliada por microscopia eletrônica de transmissão (MET). As imagens foram realizadas em um microscópio do tipo JEOL JEM-1200 Ex II, com tensão de aceleração de 80 kV.

Análise termogravimétrica (TGA)

Análises termogravimétricas foram conduzidas com o intuito de avaliar qual o tempo reacional seria o mais adequado para se alcançar um maior teor de modificação da HNT. Para isso, utilizou-se um equipamento TA Instruments QA50. As amostras foram aquecidas de 30 a 900 °C a uma taxa de 10°C.min⁻¹, sob atmosfera de nitrogênio. O teor LI adsorvido foi calculado, fazendo-se a diferença da perda de massa da HNT não-modificada pela HNT-m (Guo *et al.* 2010).

Resultados e Discussões

As imagens de transmissão referentes às amostras de HNT (Figura 1) revelam que as partículas exibem formatos cilíndricos característicos, apresentando dimensões distintas, incluindo a presença de nanotubos pequenos e longos. O lúmen, que constitui a parte central da estrutura das HNT, é visível em algumas das partículas e se apresenta transparente, evidenciando que os nanotubos são ocós.

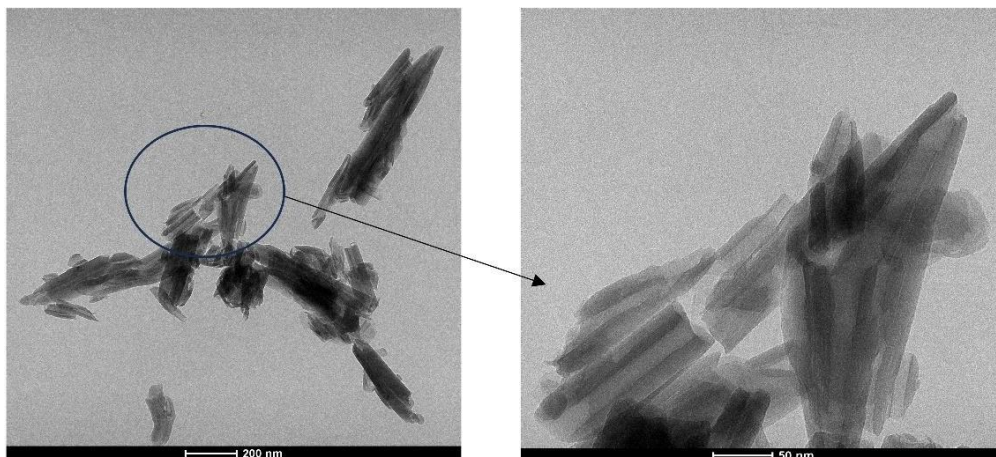


Figura 1: Microscopia das nanopartículas de HNT.

As curvas de perda de massa (TGA) e da derivada da perda de massa (DTG) (Figura 2) apresentam dois significativos eventos térmicos para a HNT. O evento de menor perda de massa, no intervalo de temperatura entre 270-350°C, é atribuído a água fisicamente adsorvida na superfície externa e na parte interna dos nanotubos

(Barrientos-Ramírez *et al.* 2011). O maior evento de perda de massa ocorre na faixa de 400-600°C, o qual está relacionado a perda de O-H estrutural dos grupos Al-OH e Si-OH (Bischoff *et al.* 2016).

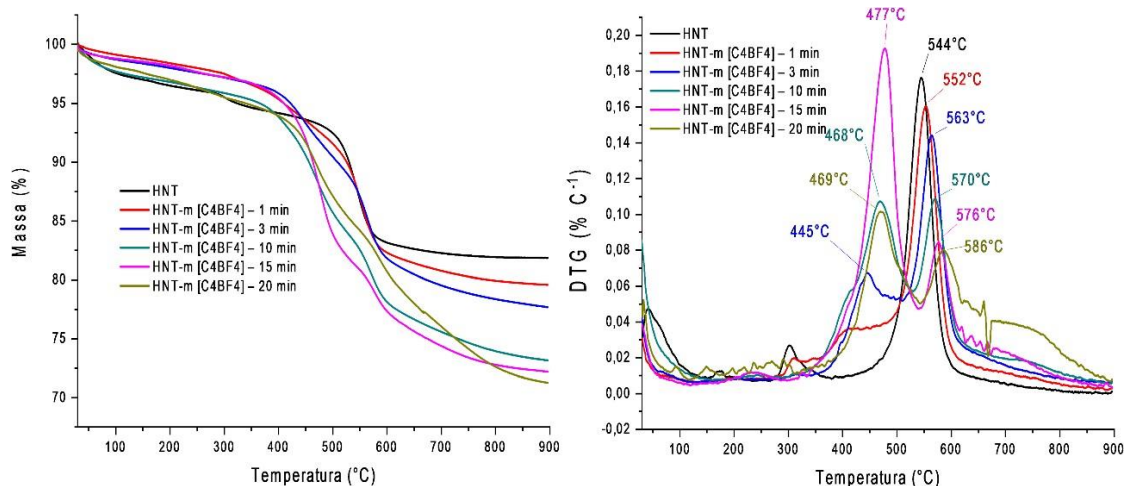


Figura 2: Curvas de TGA e DTG para a HNT e HNT-m com LI.

As curvas das amostras de HNT-m (Figura 2) apresentam os mesmos eventos térmicos característicos que a HNT pura. Contudo, um terceiro evento térmico pode ser visualizado em 440-480°C, o qual é atribuído à presença do LI. A intensidade deste evento torna-se maior até o tempo reacional de 15 minutos, para a modificação da HNT. Quando a reação foi conduzida pelo período de 20 minutos observa-se uma redução no pico, que pode ser atribuída à degradação antecipada da cadeia carbônica presente no cátion.

A perda de massa total a 900 °C para as amostras com HNT-m foi superior quando comparada à HNT pura, independente da reação ocorrer com o uso de microondas (Tabela 1). Este aumento pode ser atribuído à decomposição das moléculas de LI adsorvidas na superfície da HNT (Massaro *et al.* 2014).

Maiores teores de adsorção foram obtidos quanto maior foi o tempo reacional. De acordo com Guo e colaboradores (Guo, Liu *et al.* 2010) o LI está predominantemente adsorvido na HNT através de ligações de hidrogênio entre os grupos siloxano e os hidrogênios presentes no anel imidazólio. Quanto mais tempo o LI e a HNT estão expostos à radiação microondas, maior é a energia de interação entre os grupos químicos presentes.

Tabela 1 - Teor de adsorção da HNT-m com LI em relação ao tempo reacional.

Amostras	Tempo reacional (minutos)	TGA Teor de adsorção LI (%massa)
HNT	-	-
HNT-m [C ₄ BF ₄] – 1 min	1	1,8
HNT-m [C ₄ BF ₄] – 3 min	3	3,5
HNT-m [C ₄ BF ₄] – 10 min	10	8,1
HNT-m [C ₄ BF ₄] – 15 min	15	9,1
HNT-m [C ₄ BF ₄] – 20 min	20	9,8

Considerações finais

De acordo com os resultados, a amostra modificada no tempo de 15 min mostrou-se mais promissora para ser utilizada na preparação de nanocompósitos de amido. Sendo assim, a próximas etapas a serem realizadas será a obtenção e caracterização dos filmes de amido a fim de se obter uma embalagem com propriedades mecânicas, de barreira e térmicas melhoradas.

Referências

Barrientos-Ramírez, S., *et al.* Surface modification of natural halloysite clay nanotubes with aminosilanes. Application as catalyst supports in the atom transfer radical polymerization of methyl methacrylate. **Applied Catalysis A**. v. 406, n. 1–2, p. 22-33, 2011.

Bischoff, E., *et al.* Ionic liquid tailored interfaces in halloysite nanotube/heterophasic ethylene–propylene copolymer nanocomposites with enhanced mechanical properties. **European Polymer Journal**. v. 82, n. p. 82-92, 2016.

Gunawardene, O. H., *et al.* Compatibilization of starch/synthetic biodegradable polymer blends for packaging applications: A review. **Journal of Composites Science**. v. 5, n. 11, p. 300, 2021.

Guo, B., *et al.* Adsorption of ionic liquid onto halloysite nanotubes: Mechanism and reinforcement of the modified clay to rubber. **Journal of Macromolecular Science, Part B**. v. 49, n. 5, p. 1029-1043, 2010.

Massaro, M., *et al.* Eco-friendly functionalization of natural halloysite clay nanotube with ionic liquids by microwave irradiation for Suzuki coupling reaction. **Journal of Organometallic Chemistry**. v. 749, n. p. 410-415, 2014.

Matheus, J. R. V., *et al.* Biopolymers as green-based food packaging materials: A focus on modified and unmodified starch-based films. **Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety**. v. n. p. 2023.

Millican, J. M., *et al.* Plastic pollution: a material problem? **Macromolecules**. v. 54, n. 10, p. 4455-4469, 2021.

Mittal, A., *et al.* Fabrication and characteristics of poly (vinyl alcohol)-starch-cellulosic material based biodegradable composite film for packaging application. **Materials today: proceedings**. v. 21, n. p. 1577-1582, 2020.

Weligama Thuppahige, V. T., *et al.* Investigation of Morphological, Chemical, and Thermal Properties of Biodegradable Food Packaging Films Synthesised by Direct Utilisation of Cassava (*Monihot esculanta*) Bagasse. **Polymers**. v. 15, n. 3, p. 767, 2023.