

## Filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada

### *Biodegradable films of gelatin incorporated with bentonite clay ionically modified*

Murillo Alves Garrido<sup>1</sup>; Ricardo Henrique de Lima Leite<sup>2</sup>; Edna Maria Mendes Aroucha<sup>3</sup>; Francisco Klebson Gomes dos Santos<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Graduando do curso de Engenharia Química, da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, Rio Grande do Norte; mugarrido3@gmail.com; <sup>2</sup>Professor da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, +558433178200, ricardoleite@ufersa.edu.br; <sup>3</sup>Professora da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, aroucha@ufersa.edu.br; <sup>4</sup>Professor da Universidade Federal Rural do Semi-Árido, Mossoró, RN, klebson@ufersa.edu.br

#### ARTIGO

Recebido: 14/01/2020

Aprovado: 20/02/2021

#### Palavras-chave:

Filmes de bionanocompósito

Biopolímero

Glicerol

Nanocompósitos

Troca iônica

#### RESUMO

Biofilmes são películas biodegradáveis e/ou comestíveis elaborados a partir de biopolímeros. A aplicação de biofilmes como embalagem está diretamente relacionada com suas características, e com as interações destes com o produto e o ambiente. 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, Ângulo de Contato, permeabilidade ao vapor de água, solubilidade, propriedades mecânicas e umidade. A incorporação da argila bentonita aos filmes de gelatina reduziu 40,8% da permeabilidade ao vapor d'água, e aumentou a tensão de ruptura em 55%. A argila melhorou significativamente as propriedades físico-químicas do filme biopolimérico.

#### ABSTRACT

The adverse impacts in the Santa Cruz do Apodi Watershed Basin (BHASCA) prevent Biofilms are biodegradable and/or edible films made from biopolymers. The application of biofilms as packaging is directly related to its characteristics, and to their interactions with the product and the environment. Proteins are promising materials, due to the wide range of functional properties. Gelatine is an attractive biomaterial, due to its large 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, clay was modified in the presence of a surfactant (sodium dodecyl sulfate), aiming at the basal spacing between the silicate layers. The films of gelatin with modified bentonite clay were characterized as bionanocomposite through analysis of Optical Microscopy (MO), Angle of Contact (AC), water vapor permeability (PVA), solubility, mechanical properties and humidity. The incorporation of bentonite clay into gelatin films reduced 40.8% of the water vapor permeability, and increased the rupture stress by 55%. The clay significantly improved the physicochemical properties of the biopolymer film.

#### Key words:

Bionanocomposite films

Biopolymer

Glycerol

Nanocomposites

Ion exchange

#### 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 reduzir os danos causados pela poluição ambiental e melhorar a qualidade e durabilidade dos produtos alimentícios (CAETANO et al., 2018).

A utilização de biofilmes como embalagens para revestimento de frutas e vegetais ocorre devido os biopolímeros possuírem matrizes biodegradáveis e serem oriundas de fontes renováveis que reduzem a poluição ambiental causada por resíduos plásticos (SHANKAR et al., 2018). Os nanocompósitos biopoliméricos que utilizam argila como material de enchimento têm 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, uma vez que ele fornece uma melhor conservação dos produtos alimentares. É capaz de prolongar a vida útil destes, porque podem criar uma barreira semipermeável, contra a água, oxigênio, umidade e movimento de soluto (PODSHIVALOV et al., 2017; SORADECH et al., 2017).

Os nanocompósitos de argila podem ser classificados em três grupos: os convencionais, nos quais 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).

Nesse contexto, este trabalho teve como objetivo analisar a influência da argila bentonita modificada com sal quaternário de amônio, nas propriedades físico-químicas de filmes biodegradáveis de gelatina.

## MATERIAL E MÉTODOS

Foram utilizados três reagentes na composição dos filmes: (1) argila, de coloração creme claro, em forma de pó, com tamanho médio das partículas de 0,074mm (Arnil Mineração do Nordeste); (2) gelatina bovina em pó incolor e sem sabor (Dr. Oetker do Brasil LTDA); (3) glicerol P.A-ACS (99,5%) (Dinâmica Química Contemporânea LTDA).

No intuito de tornar a utilização da argila viável na incorporação do biopolímero, foi realizada uma troca iônica na mesma, utilizando sal quaternário de amônio, de acordo com metodologia de Li e Guo (2015). Esse procedimento aumenta o espaçamento basal da estrutura do argilomineral, modificando sua característica de hidrofílica para organofílica.

### Obtenção do biofilme

Primeiramente foi testado o teor de gelatina para formação dos filmes, para que os mesmos apresentassem espessuras equivalentes às encontradas em trabalhos relacionados a filmes

para prolongar a vida de prateleira de frutos e hortaliças. Para tanto, foram preparados quatro filmes de gelatina, nas concentrações de 2 a 5% (Tabela 1). O teor de glicerol foi fixado em 30% em relação à massa seca de biopolímero.

**Tabela 1.** Formulação das soluções filmogênicas de gelatina em diferentes concentrações.

Formulação	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

F1: Concentração de 2% de gelatina; F2: Concentração de 3% de gelatina; F3: Concentração de 4% de gelatina; F4: Concentração de 5% de gelatina. Teor de glicerol fixo, 30% em relação à massa seca de gelatina.

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 partículas. Em seguida, a solução foi deixada em repouso, para que houvesse a solubilização da gelatina a uma temperatura ambiente de 25°C por aproximadamente 1 hora, sendo posteriormente aquecida a 60°C, em um banho termostático com agitações magnéticas suaves, por 20 minutos.

Foram pesadas 60 g de cada solução filmogênica, e as mesmas foram moldadas em placas de acrílico com dimensões 15 cm x 15 cm. As placas foram levadas à estufa, com circulação e renovação de ar a 50°C, por 6 h.

O filme F4 obtido, de acordo com o procedimento descrito, foi o que obteve espessura desejável, compatível com os filmes encontrados em outros trabalhos, e foi denominado como filme controle, FC.

Obtido o teor de gelatina, foram preparadas duas formulações com diferentes teores de argila, 2,5% e 5% (em relação à massa da gelatina seca) (Tabela 2). As soluções de gelatina e argila foram homogeneizadas em banho ultrassônico por 30 min, para total solubilização.

**Tabela 2.** Soluções filmogênicas para obtenção dos biofilmes.

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

FC: Filmes controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila.

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

### Determinação das propriedades mecânicas dos filmes

As propriedades mecânicas dos filmes 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 5 mm.min<sup>-1</sup> com aplicação de força total de 100 KN. As amostras foram avaliadas com o

comprimento de 50 mm x 5 mm de largura, obedecendo a espessura máxima de 0,25 mm.

#### Determinação da permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes

A PVA foi determinada gravimetricamente, de acordo com o método padrão ASTM E96-95. Os filmes foram cortados em forma de discos, com diâmetros de 18 mm, e logo em seguida depositados no topo das células de medição de PVA. O volume de água foi de 6 mL, colocado na capsula que fica abaixo do suporte do filme.

A massa de cada célula foi medida antes de ser depositada em um dessecador, que continha partículas de sílica em gel no fundo, proporcionando uma umidade relativa de 10% e temperatura interna de 29°C. As massas das células foram medidas a cada hora durante um período de 6 horas. A PVA dos filmes foi calculado em g.mm/h.kPa.m<sup>2</sup> de acordo com a Equação 1.

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

Em que: *W*: peso da água que permeia através do filme (g); *L*: espessura do filme (mm); *A*: área da seção transversal ao furo (m<sup>2</sup>); *t*: tempo de permeação (horas);  $\Delta P$ : diferença de pressão para o vapor de água entre os dois lados do filme (kPa).

#### Determinação da solubilidade dos filmes

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 (2 cm 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 24 h, utilizando uma mesa agitadora a 200 rpm; posteriormente os discos foram secos mais uma vez a 105°C por 60 minutos. A solubilidade foi calculada partir a partir da Equação 2.

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

Em que: *m<sub>i</sub>*: massa inicial (g); *m<sub>f</sub>*: massa final (g)

#### Determinação da umidade dos filmes

Para se determinar a umidade dos filmes foram cortadas amostras com dimensões de 2 cm x 2 cm, e pesados em uma balança analítica de precisão (AY220, MASTER®). Logo em seguida, as amostras dos filmes foram secas a 105°C por 1 h. Após a secagem, os filmes foram imediatamente pesados. Foi obtido o valor percentual da umidade pela Equação 3.

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

Em que: *m<sub>i</sub>*: massa inicial (g); *m<sub>f</sub>*: massa final (g)

#### Determinação da opacidade dos filmes

A opacidade dos filmes foi determinada pelo colorímetro (modelo CR 10, Minolta), calibrado com fundo branco e preto padrões (Fakhouri et al., 2015). Os valores de opacidade foram calculados de acordo com a Equação 4.

$$Op = \frac{Opp}{Opb} \times 100 \quad (4)$$

Em que, *Opp* é a opacidade do filme contra um fundo preto e *Opb* é a opacidade do filme contra um fundo branco.

#### Análise morfológica dos filmes

A fim de evidenciar a barreira que o material de reforço (argila bentonita) proporciona ao logo da matriz de argila, foi analisada 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 em suporte de alumina e espalhada sob cobertura de vidro, à temperatura ambiente, antes das observações.

#### Determinação do ângulo de contato dos filmes

O ângulo de contato ( $\theta$ ) 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 da amostra. 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. Todos os ensaios foram realizados em triplicata.

## RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 3 apresenta o resultado de espessura do filme de gelatina (FC) e os filmes de gelatina e argila (FN1 e FN2). No qual o FC teve uma espessura média de 0,185 mm, o FN1 0,174 mm e o FN2 0,190 mm.

Percebem-se, na Tabela 3, desvios padrões relativamente baixos, o que demonstra homogeneidade dos filmes formados, apesar do método *casting* ser de difícil controle. A espessura é um indicador que afeta as propriedades físico-químicas dos filmes, e quando controlada permite a uniformidade do material e a validade das comparações entre suas propriedades (VICENTINO et al., 2011).

**Tabela 3.** Espessura dos filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada

Amostra	Composição	Espessura (mm)
FC	Gelatina + glicerol + água	0,185 ± 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

FC: Filme controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila.

Esse parâmetro pode variar de acordo com os componentes agregados aos filmes ou diferentes volumes de solução filmogênica adicionada às placas para a elaboração dos

filmes. Lucena et al. (2017) obtiveram filmes com espessuras variando entre 0,14 e 0,21 mm em filmes de gelatina, glicerol e xiloglucana; esses valores encontram-se na mesma faixa dos filmes obtidos nesse trabalho (0,17 a 0,19 mm).

Na Tabela 4 são apresentados os resultados de solubilidade e umidade dos filmes, os quais o filme controle teve uma solubilidade de 96%, o filme FN1 95% e o filme FN2 92%. 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 e, de acordo com Huang e colaboradores (2005), um maior número desses grupos afeta a diminuição da solubilidade.

**Tabela 4.** Solubilidade e umidade dos filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada

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

FC: Filme controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila.

Outra hipótese para o aumento da hidrofobicidade do filme explicada por Santos (2014) 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 à interação entre a argila e o biopolímero.

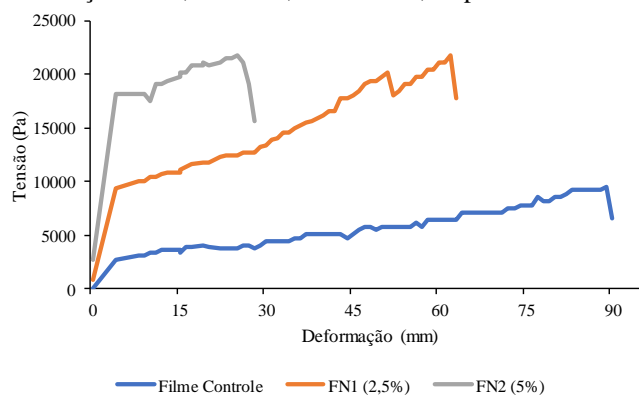
Monteiro et al. (2017), evidenciaram uma redução na solubilidade dos filmes devido ao volume da matriz de biopolímero reduzir pela interação do material de enchimento durante a formação do nanocompósito.

A Figura 1 apresenta os parâmetros obtidos nos ensaios mecânicos dos filmes, como a ruptura e elasticidade e a deformação de cada filme elaborado nesse estudo. Pode-se observar que o filme controle obteve a maior deformação (DF), 91mm, porém, suportou a menor tensão de ruptura (TR), 9,5 KPa. Com a adição do argilomineral 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. Segundo Yu et al. (2006), essas diferenças nas propriedades mecânicas, pela adição de argila, são devido às ligações de hidrogênio formadas entre a argila e o biopolímero.

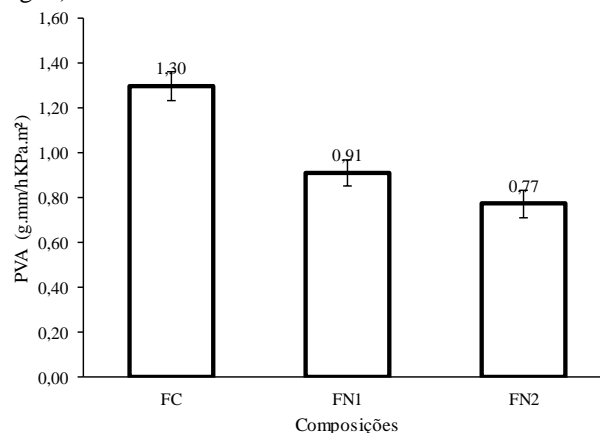
A Figura 2 apresenta os resultados de permeabilidade ao vapor d'água para os três filmes. Pode-se perceber que os valores da PVA diminuíram à medida que se acrescentava argila na matriz, chegando a uma redução de 40,8%. De acordo com ZHAO et al., (2017) filmes de bionanocompósitos apresentam características melhoradas em relação ao biofilme

original, já que os argilominerais são dispersados pela matriz polimérica, proporcionando um caráter de barreira.

**Figura 1.** Curva de tensão versus deformação dos filmes de gelatina: controle (FC), e com adição de argila nas concentrações de 2,5% e 5%, FN1 e FN2, respectivamente.



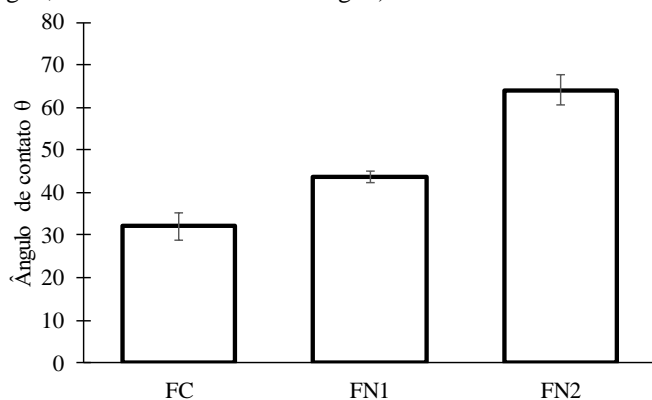
**Figura 2.** Permeabilidade ao vapor d'água (PVA) dos filmes elaborados a partir de gelatina e gelatina com argila (FC: Filmes controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila).



A Figura 3 apresenta os valores de ângulo de contato dos filmes elaborados a partir de gelatina e gelatina com argila. Pode-se verificar 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.

O uso da argila bentonita modificada como material de reforço em um teor de 5% (FN2) obteve o maior ângulo de contato, aumentando em 50% com relação ao filme controle. Pode-se afirmar que essa interação está relacionada com a compatibilidade eletrostática entre a gelatina e a argila modificada, de forma que quanto 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.

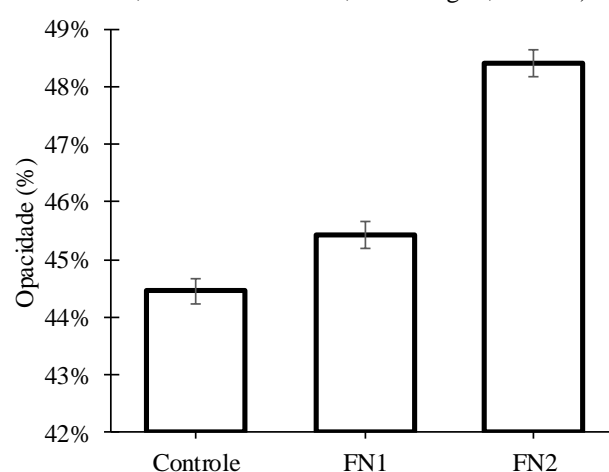
**Figura 3.** Ângulo de contato da gota d'água sobre os filmes biodegradáveis (FC: Filme controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila).



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 4.

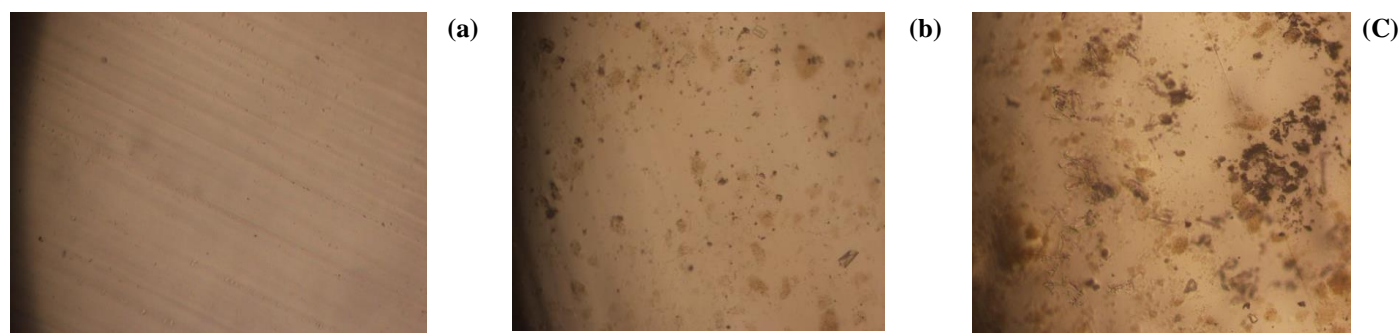
A passagem de luz nos filmes de gelatina diminuiu com a presença da argila. O valor da opacidade do filme controle teve uma diferença significativa quando comparado com o FN2. O filme controle mostrou 44,5% de opacidade, sendo esta aumentada para 45,4% e 48,4% nos teores de 2,5% e 5%, respectivamente. 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.

**Figura 4.** Opacidade dos filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada (FC: Filmes controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: C).



A Figura 5 detalha as micrografias ópticas dos filmes (FC: Filmes controle; FN1: Filme com 2,5% de argila; FN2: Filme com 5% de argila). Analisando as micrografias percebe-se uma alteração na morfologia das superfícies dos filmes de gelatina com o conteúdo de reforço. Nas micrografias das Figura 5 (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 5 (c), é possível observar a dispersão das camadas de silicato, evidenciando o maior grau de esfoliação, quando comparada com a Figura 5 (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 5.** Micrografias ópticas dos filmes biodegradáveis de gelatina incorporados com argila bentonita ionicamente modificada (a) Controle, (b) FN1 (Filme com 2,5% de argila) e (c) FN2 (Filme com 2,5% de argila).



## CONCLUSÕES

A incorporação de argila favorece as propriedades de barreira, com melhoria e diminuição considerável da permeação de vapor de água dos filmes de gelatina. As propriedades mecânicas dos filmes são influenciadas pelo teor de argila incorporada, aumentando a tensão na ruptura e reduzindo a deformação dos filmes.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à Universidade Federal Rural do Semi-Árido (UFERSA) por todo suporte no desenvolvimento do trabalho.



## 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. 10.1016/j.fpsl.2018.03.006.
- 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. 10.1016/j.msec.2014.10.045.
- 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. 10.1016/j.memsci.2014.05.015.
- CYRAS, V. P.; MANFREDI, L. B.; MINH-TAN, T. T.; VAZQUEZ, A. Physico and mechanical properties of thermoplastic starch/montmorillonite nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, p. 55-63, 2008. 10.1016/j.carbpol.2007.11.014.
- 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. 10.1016/j.postharvbio.2015.05.015.
- 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. 10.1016/j.foodhyd.2015.04.029.
- 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. 10.1016/j.carbpol.2014.03.019.
- 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. 10.1016/j.polymer.2005.01.090.
- LI, M.; GUO, Q. The preparation of the hydrotalcite-based composite phase change Material. *Applied Energy*, v. 156, p. 207-212, 2015. 10.1016/j.apenergy.2015.07.040.
- 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. 10.1590/1980-5373-mr-2016-1087.
- OLIVEIRA, C. I. R.; ROCHA, M. C. G.; SILVA, A. L. N. BERTOLINO, L. C. Characterization of betonite clays from cubati, Paraíba (Northeast of Brazil). *Cerâmica*, v. 62, p. 272-277, 2016. 10.1590/0366-69132016623631970.
- 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. 10.1590/1980-5373-mr-2016-0928.
- PASSOS, E. F. 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.
- 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. 10.1016/j.carbpol.2016.10.079.
- 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. 10.1016/j.progpolymsci.2013.05.004.
- SANTOS, W. J. 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. 10.1016/j.carbpol.2015.02.004.
- 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. 10.1016/j.polymer.2016.05.066.
- SHANKAR, S.; RHIM, J. Bionanocomposite films for food packaging applications. *Reference Module in Food Science*, v. 45, p. 264-271, 2018. 10.1016/B978-0-08-100596-5.21875-1.
- 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. 10.1590/S1413-70542007000100023.

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. 10.1016/j.foodcont.2016.10.059.

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. 10.1590/S0100-40422011000800003.

YU, L.; DEAN, K.; LI, L. Polymers blends and composites from renewable resources. *Progress in polymer Science*. v. 31, p. 576-602, 2006. 10.1016/j.progpolymsci.2006.03.002.

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. 10.1016/j.clay.2016.11.024