

Análise térmica e estrutural de filmes de amido/PAADDA/argila

Thermal and structural analysis of starch/PAADDA/clay films

DOI:10.34117/bjdv7n10-213

Recebimento dos originais: 07/09/2021

Aceitação para publicação: 18/10/2021

Júlia Cândido Magalhães

Graduanda em Licenciatura em Química

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé-UFRJ-Campus Macaé

Endereço: Avenida Aloisio da Silva Gomes, 50, Granja dos Cavaleiros, Macaé, CEP: 27930-560, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

E-mail: juliacandido@outlook.com

Vanessa Roberta Rodrigues da Cunha

Doutora em Ciências pelo Instituto de Química- Universidade de São Paulo

Instituição: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso- Campus Juína

Endereço: Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia de Mato Grosso - Campus Juína, Linha J, s/nº, Zona Rural, CEP: 78320-000, Juína-MT, Brasil

E-mail: vanrrc@gmail.com

Jorge Amim Júnior

Doutor em Ciências pelo Instituto de Química- Universidade de São Paulo

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé-UFRJ-Campus Macaé

Endereço: Avenida Aloisio da Silva Gomes, 50, Granja dos Cavaleiros, Macaé, CEP: 27930-560, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

E-mail: amim@iq.ufrj.br

Ana Lucia Shiguihara

Doutora em Ciências pelo Instituto de Química- Universidade de São Paulo

Instituição: Universidade Federal do Rio de Janeiro-Campus Macaé-UFRJ-Campus Macaé

Endereço: Avenida Aloisio da Silva Gomes, 50, Granja dos Cavaleiros, Macaé, CEP: 27930-560, Rio de Janeiro – RJ, Brasil

E-mail: alshiguihara@gmail.com

RESUMO

Neste trabalho, filmes de amido de batata/poli (acrilamida-co-dialildimetilamônio)/argila, AM/PAADDA/MMT, foram preparados pelo método da evaporação do solvente. Os filmes foram caracterizados por espectroscopia na região do infravermelho (ATR-FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e por experimentos de absorção de vapor de água. O efeito da concentração da argila (MMT) sobre a morfologia, estabilidade térmica e a absorção de vapor de água dos filmes de AM/PAADDA foi investigado. Os espectros de ATR-FTIR indicaram a formação de novas ligações de hidrogênio entre o MMT e os polímeros. Os resultados de DRX mostraram que filmes de

AM/PAADDA com 3 e 5% (m/m) de MMT formaram nanocompósitos esfoliados. Entretanto, o filme de AM/PAADDA com 7% (m/m) de MMT apresentou uma estrutura de microcompósito. As curvas TGA mostraram que os filmes de AM/PAADDA/MMT preparados com 3, 5 e 7% (m/m) de MMT apresentaram maior estabilidade térmica do que o filme de AM/PAADDA. Experimentos de absorção de umidade revelaram que o filme AM/PAADDA com 5% (m/m) de MMT apresentou a menor absorção de umidade entre os filmes preparados. Portanto, os resultados obtidos mostraram que a MMT pode ser utilizada para melhorar a estabilidade térmica e o teor de umidade do filme AM/PAADDA.

Palavras-chave: amido, argila, PAADDA.

ABSTRACT

In this work, potato starch/ poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium)/clay films, AM/PAADDA/MMT, were prepared by solvent casting method. Films were characterized by means of infrared spectroscopy (ATR-FTIR), X-ray diffraction (XRD), thermogravimetric analysis (TGA), and moisture absorption experiments. The effect of different loadings of clay (MMT) on the morphology, thermal behavior and moisture absorption of AM/PAADDA films was investigated. ATR-FTIR spectra indicated the formation of new hydrogen bonds between MMT and the polymers. XRD results showed that AM/PAADDA films with 3 and 5% (w/w) of MMT formed exfoliated nanocomposites, However, AM/PAADDA film with 7% (w/w) of MMT exhibited a microcomposite structure. TGA curves showed that AM/PAADDA/MMT films prepared with 3, 5 and 7% (w/w) of MMT presented higher thermal stability than AM/PAADDA film. Moisture absorption experiments revealed that AM/PAADDA film with MMT content at 5% (w/w) has the lowest moisture absorption between the prepared films. Therefore, the obtained results showed that MMT can be used to improve thermal stability and moisture content of AM/PAADDA film.

Keywords: starch, clay, PAADDA.

1 INTRODUÇÃO

O amido (AM) é um polímero semi-cristalino constituído por um polissacarídeo linear, a amilose, e um polissacarídeo altamente ramificado, a amilopectina.[1]. O AM é um dos vários polímeros existentes que pode substituir os polímeros oriundos do petróleo, devido ao seu baixo custo, biodegradabilidade e abundância [**Erro! Indicador não definido.**]. Para que possa ser moldado, o AM é misturado com agentes plastificantes ou desestruturantes (como a água e o glicerol), com o objetivo de quebrar sua estrutura granular semicristalina [3], de modo a conferir ao amido fundido por extrusão, características de um material termoplástico, ou seja, que apresenta características de se tornar maleável quando aquecido e rígido quando resfriado, sendo possível a sua fusão por mais de uma vez. Entretanto, o AM apresenta algumas desvantagens como baixa resistência mecânica e alta permeabilidade à umidade [4]. Para contornar esses problemas, duas estratégias podem ser utilizadas: o preparo de blendas poliméricas ou de

nanocompósitos. Na blenda faz-se a mistura do AM com um polímero com propriedades físico-químicas superiores ao dele, levando à obtenção de um novo material com propriedades, em geral, intermediárias ao AM e ao outro polímero. Existem vários trabalhos que descrevem a obtenção de blendas de amido com polímeros, tais como, quitosana (QUIT), poli(álcool vinílico) (PVA), poli(ácido láctico) (PLA), poliacrilamida-co-dialildimetilamônio (PAADDA) [5-8]. Em todos esses trabalhos, os autores reportaram melhorias nas propriedades físico-químicas do amido após a obtenção das blendas.

A segunda estratégia consiste no preparo de nanocompósitos através da combinação do amido com materiais de dimensões nanométricas. A motivação para o estudo desse tipo de material é devido a inúmeras propriedades interessantes apresentadas, que estão relacionadas ao efeito sinérgico entre as contrapartes, originando materiais com propriedades distintas de seus componentes isolados [9]. É observada grande melhora nas propriedades mecânicas do polímero, como resistência, ductibilidade, flexibilidade, assim como barreira para gases e também estabilidade a danos como desgaste à exposição a compostos químicos, calor extremo [10]. Uma das grandes vantagens da síntese do nanocompósito é que a quantidade adicionada de nanopartículas é bem pequena (na ordem de 3 a 8% em massa da partícula em relação ao polímero), quando comparada aos compósitos convencionais (40 a 50% em massa), trazendo conseqüências positivas ao material, tanto em suas propriedades, quanto na sua produção, como por exemplo, maior economia de carga inorgânica e obtenção de materiais mais leves [10]. Na literatura são encontrados diversos estudos sobre a formação de nanocompósitos de AM com *nanowhiskers* de celulose [11], grafeno [12], nanotubos de carbono [13] e materiais lamelares, como as argilas [14].

As argilas são partículas com diversos usos nas áreas de construção civil, farmacêutica, cosmética, agrícola, entre outras, resultado de sua alta área superficial, excelente capacidade de sorção, ótimas características reológicas e toxicidade baixa ou praticamente nula [15]. Sua forma de utilização depende da estrutura e composição química [16]. As argilas mais aplicadas para o preparo de nanocompósitos pertencem à família dos filossilicatos (2:1) - grupo das esmectitas [17], principalmente a montmorilonita, hectorita e saponita, em virtude da alta capacidade de troca catiônica quando comparadas a outros silicatos lamelares como talco, caulinita e argilas fibrosas.

O grupo das esmectitas é formado por argilas que possuem estrutura cristalina lamelar, onde cada lamela é formada por duas camadas de tetraedros de SiO_4^{4-} e uma

camada de octaedros de $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, como se fosse um “sanduíche”. Alguns átomos de silício da folha tetraédrica e íons alumínio ou magnésio da folha octaédrica podem ser substituídos por outros íons de menor valência, mas com tamanho semelhante (substituição isomórfica), gerando lamelas carregadas negativamente que são contrabalanceadas por cátions presentes na região interlamelar [17].

A combinação polímero-argila pode levar a formação de três tipos de materiais denominados compósito convencional ou microcompósito, nanocompósito intercalado e nanocompósito esfoliado [18]. No compósito convencional, o polímero está adsorvido nas superfícies externas de um conjunto de lamelas empilhadas sendo obtido um microcompósito. No nanocompósito intercalado, o polímero está intercalado entre as lamelas inorgânicas enquanto no nanocompósito esfoliado, o material não apresenta mais ordenação ao longo do eixo de empilhamento das lamelas. Em ambos os casos, observa-se o surgimento de novas propriedades e/ou a melhora das mesmas.

O objetivo deste estudo foi preparar filmes da blenda de AM e PAADDA, na presença e na ausência do argilomineral montmorilonita (MMT), no intuito de obter um novo material que possa apresentar novas e/ou propriedades melhoradas como consequência da combinação de uma blenda com uma partícula inorgânica. Os filmes foram obtidos pela técnica de evaporação do solvente e caracterizados por espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ATR-FTIR), difratometria de raios X (DRX), análise termogravimétrica (TGA) e por experimentos de absorção de vapor de água. Particularmente, o efeito da concentração da MMT sobre a morfologia, estabilidade térmica e capacidade de absorção do vapor de água do filme de AM/PAADDA foi investigado.

2 METODOLOGIA

2.1 MATERIAIS

Os polímeros amido de batata e uma solução 10% m/v de poli(acrilamida-co-dialildimetilamônio) contendo 55% do bloco acrilamida foram adquiridos da Sigma-Aldrich. O argilomineral montmorilonita (MMT) foi comprada da Sigma-Aldrich. Todos os reagentes foram utilizados sem purificação prévia.

2.2 PREPARO DOS FILMES

O filme da blenda de amido e PAADDA (AP) foi preparado na ausência e na presença da argila MMT. Inicialmente, 1,5g de amido e 1,5 g de PAADDA foram

misturados em água destilada e mantidos sob agitação a 200rpm a 60°C por 1h. Após a desestruturação do amido, a mistura foi mantida sob agitação a 200rpm por 20h. Em seguida, a dispersão foi colocada em placas de Petri e deixada em estufa a 40°C para evaporação do solvente e posterior obtenção do filme de AP na proporção de 50/50. Essa blenda sem a presença da MMT foi nomeada como AP5. Os filmes de AP5 na presença da MMT foram obtidos seguindo o procedimento anterior. Quantidades específicas de MMT foram adicionados à dispersão inicial de AP5 de forma a obter filmes com a concentração de 3, 5 e 7% m/m de MMT no filme. Os filmes dos compósitos de AP5 com 3, 5 e 7% m/m de MMT foram designados como AP53, AP55 e AP57, respectivamente.

2.3 CARACTERIZAÇÕES DOS FILMES

2.3.1 Espectroscopia vibracional na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros vibracionais na região do infravermelho dos filmes da blenda de amido e PAADDA (AP5) e dos seus compósitos foram registrados em um aparelho IRAffinity-1 da Shimadzu. Os espectros foram medidos na região entre 4000-700 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} , empregando-se a técnica de reflectância total atenuada (ATR).

2.3.2 Difractometria de raios X (DRX)

Os difratogramas das amostras foram obtidos um equipamento Rigaku Miniflex XDR (30 kV, 15mA) com passo de 0,02°.min⁻¹ e intervalo analisado (2 θ) de 2 a 15°. Os padrões de difração de raios X serão obtidos com uma radiação monocromática $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda = 1,54184 \text{ \AA}$). A Lei de Difração de Bragg foi utilizada para determinar o espaçamento interlamelar da MMT:

$$n\lambda = 2d \sin\theta,$$

Onde: λ é o comprimento de onda, n é um número inteiro, d é a distância entre dois planos cristalinos e θ é o ângulo de incidência em relação ao plano.

2.3.3 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises termogravimétricas da argila MMT, da blenda AP5 e dos compósitos AP53, AP55 e AP57 foram realizadas em um aparelho TG-DSC Netzsch, modelo STA 409 PC - Luxx, empregando cadinho de alumina, fluxo de ar (50 mL/min) e intervalo de análise de 25 a 700°C, com uma taxa de aquecimento de 10°C/min.

2.3.4 Absorção de vapor de água

A quantidade de vapor de água absorvida pelos filmes de AP5 e seus compósitos com a argila MMT foi determinada conforme metodologia descrito na literatura [19]. Inicialmente, filmes com 9 cm² foram deixados na estufa a 60°C para remoção da água absorvida. Em seguida, os filmes foram pesados e a massa inicial foi determinada (m_i). Os filmes foram mantidos em um dessecador a 25°C e com uma umidade relativa de 75% (mantida por uma solução saturada de NaCl) por 24h. Após esse tempo, os filmes foram pesados para obter o valor da massa final (m_f). A porcentagem de vapor de água absorvida pelos filmes, A (%), foi calculada conforme a equação abaixo:

$$A (\%) = \frac{m_f - m_i}{m_i} \times 100$$

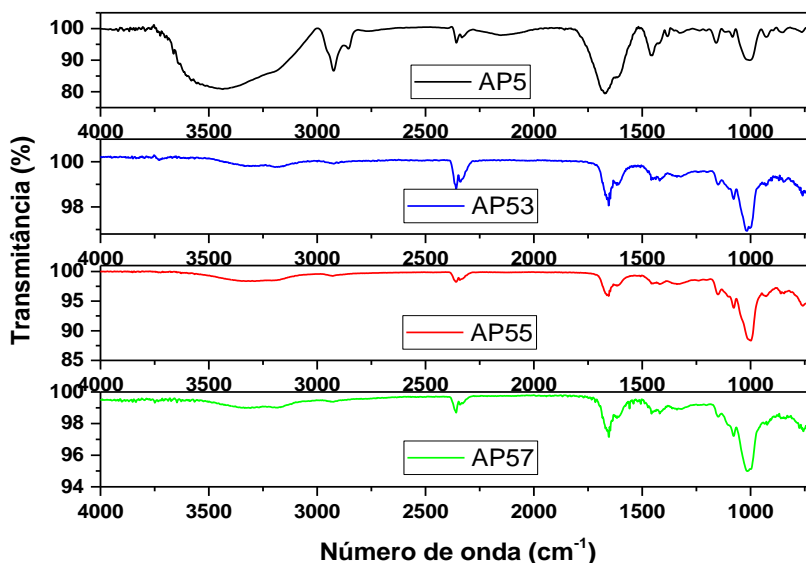
Onde: A é a porcentagem de vapor de água absorvida pelo filme, m_f é a massa final do filme após o contato com o vapor de água e m_i é a massa inicial do filme seco.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 ESPECTROSCOPIA VIBRACIONAL NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (ATR-FTIR)

A técnica de espectroscopia vibracional na região do infravermelho (ATR-FTIR) foi utilizada para identificar possíveis interações intermoleculares entre os polímeros da blenda AP5 e a argila MMT. A Figura 1 mostra os espectros ATR-FTIR para os filmes de AP5, AP53, AP55 e AP57.

Figura 1. Espectros ATR-FTIR para os filmes de AP5, AP53, AP55 e AP57.



As principais bandas dos polímeros AM e PAADDA no filme da blenda AP5 foram observadas em: 3438, 3188, 2926, 1675, 1607 e 1080 cm^{-1} . As bandas em 3438 e 3188 cm^{-1} correspondem à sobreposição das bandas dos grupos OH e NH dos polímeros e ao modo vibracional simétrico do grupo NH do PAADDA, respectivamente. Por sua vez, as bandas localizadas em 2926, 1675, 1607 e 1080 cm^{-1} estão relacionadas aos grupos CH_2 , $\text{C}=\text{O}$, NH e C-OH, respectivamente [20-23].

Os espectros ATR-FTIR dos compósitos não exibiram as bandas características da MMT [24], sugerindo que houve uma sobreposição com as bandas dos polímeros na blenda. Além disso, os espectros mostraram que a principal mudança em relação ao espectro da blenda AP5 ocorreu na região do espectro característico dos grupos OH e NH. Para os filmes dos compósitos AP53, AP55 e AP57, a banda sobreposta dos grupos OH e NH apareceu em 3323, 3329 e 3319 cm^{-1} , respectivamente. Comparando esses valores com a banda da blenda AP5 (3438 cm^{-1}), percebe-se um deslocamento para menor número de onda, indicando possíveis interações por ligação de hidrogênio entre a MMT e os polímeros formadores da blenda AP5.

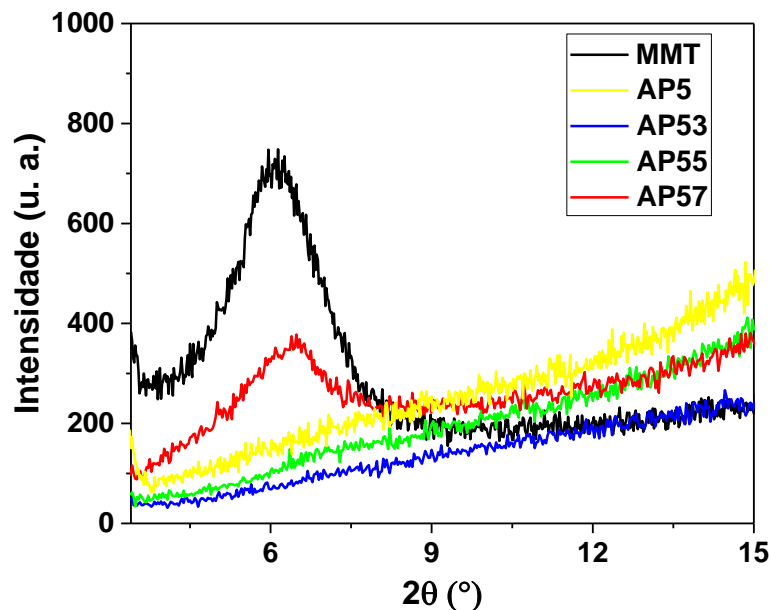
3.2 DIFRATOMETRIA DE RAIOS X (DRX)

A difratometria de raios X é uma técnica muito utilizada para investigar a morfologia de filmes poliméricos na presença de argilominerais, como a MMT. Portanto, esta técnica foi utilizada para inferir sobre o grau de dispersão da MMT no filme da blenda

AP5. A Figura 2 mostra os difratogramas de raios X para a MMT, para a blenda AP5 e seus compósitos para valores de 2θ entre 3 e 15° .

A MMT apresentou um pico de difração em $2\theta = 6,1^\circ$ correspondente ao plano d_{001} e com um espaçamento interlamelar de 1,45nm. Este resultado está de acordo com o descrito na literatura [24]. A blenda AP5 não apresentou picos de difração de raios X na região de 2θ estudada. Como pode ser observado na Figura 2, existe um efeito da concentração de MMT sobre a morfologia do filme de AP5. Os difratogramas de raios X dos filmes dos compósitos AP53 e AP55 não apresentaram o pico característico da MMT, sugerindo a formação de nanocompósitos esfoliados. Um comportamento similar foi descrito por Ali et al. ao preparar filmes de amido/polivinilálcool/argila [25]. Entretanto para o filme do compósito AP57, o difratograma de raios X exibiu o pico característico da MMT em $2\theta = 6,4^\circ$, com um espaçamento interlamelar de 1,38nm, indicando que existe uma baixa afinidade entre a MMT e os polímeros da blenda AP5 neste filme o que leva à separação de fase. Neste caso, houve, portanto, a obtenção de um microcompósito.

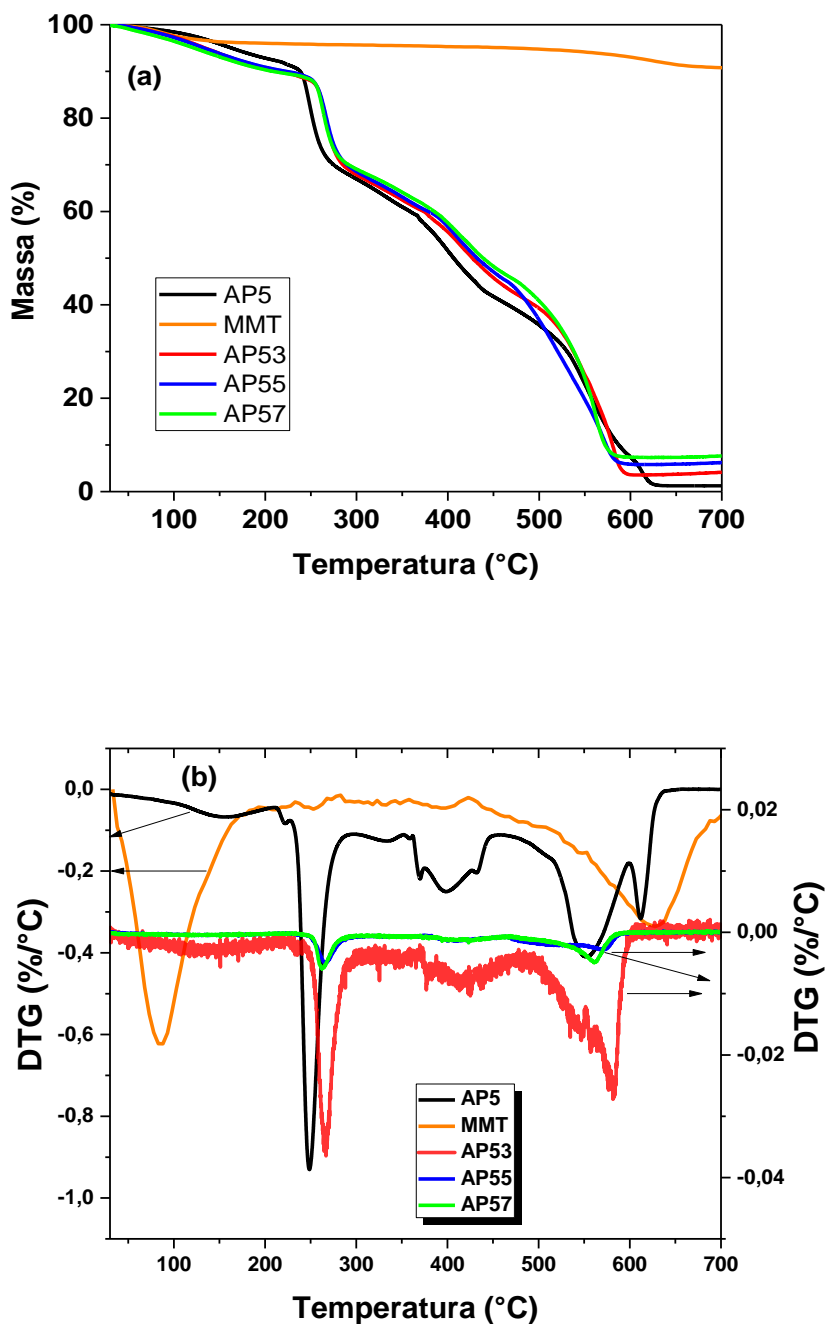
Figura 2. Difratogramas de raios X para argila MMT, blenda AP5 e seus compósitos.



3.3 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes de AP5 e de seus compósitos AP53, AP55 e AP57 foi investigado através da análise termogravimétrica (TGA). A Figura 3 mostra as curvas TGA e DTG para a argila MMT e para os filmes de AP5 e seus compósitos.

Figura 3. Curvas (a) TGA e (b) DTG para a argila MMT e para os filmes de AP5 na presença e na ausência da MMT.



As curvas TGA e DTG (Figura 3a e 3b) para a MMT mostram dois eventos de perda de massa. O primeiro evento de perda de massa ocorreu 30-150°C e possui uma temperatura de máxima perda de massa (T_{max}) de 87°C. Este evento está associado à perda de moléculas de água. O segundo evento de perda de massa com T_{max} de 628°C está relacionado à dextrificação da MMT. Estes resultados estão de acordo com o descrito na literatura [24].

Como pode ser observado na Figura 3, a degradação térmica do filme da blenda AP5 acontece com 5 eventos de perda de massa. O primeiro evento com T_{max} em 151°C relaciona-se com a liberação de moléculas de água. O segundo evento de perda de massa possui uma temperatura inicial de degradação térmica (T_{onset}) em 240°C e $T_{max} = 248°C$ e está associado à degradação térmica dos polímeros AM e PAADDA. Os eventos de perda de massa seguintes ocorrem com T_{max} em 398, 551 e 612°C e referem-se à degradação térmica dos polímeros [26, 27].

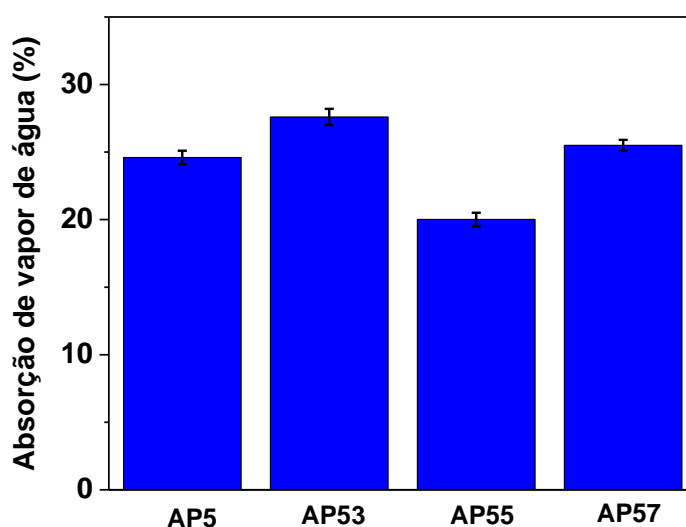
O comportamento térmico dos filmes dos compósitos AP53, AP55 e AP57 foi distinto em relação ao da blenda AP5. As Figuras 3a e 3b mostram que os compósitos AP53, AP55 e AP57 apresentaram 4, 5 e 4 eventos de perda de massa, respectivamente. Para todos os compósitos, o primeiro evento de perda de massa ocorreu entre 30-230°C e refere-se à liberação de moléculas de água. AP5. Os eventos de perda de massa entre 230°C-650°C estão associados à degradação térmica dos polímeros. Além disso, é importante observar nas curvas TGA e DTG que o segundo evento tem um valor de $T_{onset} = 256°C$ para todos os compósitos, indicando que a MMT aumenta a estabilidade térmica da blenda AP5 ($T_{onset} = 240°C$). Provavelmente, as interações de ligação de hidrogênio entre a MMT e os polímeros AM e PAADDA (como mostrado nos espectros ATR-FTIR) contribuem para esse aumento da estabilidade térmica. Um comportamento similar foi encontrado por Sadhu et al. [28] ao investigar o efeito da argila sobre a estabilidade térmica do filme da blenda amido/polivinilálcool. Os valores de T_{max} para o segundo evento de perda seguiu a ordem: AP57 (262°C) < AP53 (266°C) = AP55 (266°C). Em comparação com a blenda AP5 ($T_{max} = 248°C$), houve um deslocamento para maiores valores de T_{max} , confirmando que os nanocompósitos AP53 e AP55 possuem uma maior estabilidade térmica do que os filmes AP5 e do microcompósito AP57.

3.4 ABSORÇÃO DE VAPOR DE ÁGUA

A Figura 4 mostra que a porcentagem de absorção de vapor de água dos filmes seguiu a ordem: AP55 < AP5 = AP57 < AP53. O filme de AP53 teve a maior capacidade

de absorção de água entre os filmes, sugerindo que é o filme mais hidrofílico. O filme do compósito AP55 possui o menor valor de capacidade de absorção de vapor de água entre os filmes preparados. Provavelmente, existe uma menor possibilidade de interações entre as moléculas de água e os polímeros no filme devido a presença da MMT. No caso do filme do compósito AP57, que é um microcompósito, a capacidade de absorção de água foi semelhante ao do filme de AP5. Este resultado pode ser explicado pela separação de fase no filme.

Figura 4. Absorção de vapor de água (%) dos filmes de AP5 em função da concentração de MMT.



4 CONCLUSÕES

Neste trabalho, filmes da blenda AM/PAADDA (na proporção em massa de 1:1) foram obtidos pelo método de evaporação do solvente na presença e na ausência da MMT. Os resultados de DRX sugerem que foram obtidos nanocompósitos esfoliados de AM/PAADDA/MMT com 3 e 5 % (m/m) de MMT. No caso do filme de AM/PAADDA/MMT com 7% (m/m) de MMT, obteve-se um microcompósito. As curvas TGA mostraram que a MMT aumenta a estabilidade térmica do filme da blenda AM/PAADDA, independentemente da concentração de MMT utilizada. Este comportamento pode ser explicado pela interação de ligação de hidrogênio que ocorre entre a MMT e os polímeros, como demonstrado pelos espectros de infravermelho (ATR-FTIR) dos filmes. Além disso, o filme de AM/PAADDA com 5 % (m/m) de MMT apresentou a menor capacidade de absorção de vapor de água entre os filmes preparados.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a FAPERJ pelo auxílio financeiro e pela bolsa PIBIC/UFRJ da aluna Júlia C. Magalhães.

REFERÊNCIAS

- [1] BASHIR, K.; AGGARWAL, M. Physicochemical, structural and functional properties of native and irradiated starch: a review, *Journal of Food Science and Technology*, v. 56(2), p. 513-523, 2019.
- [2] ZOLEK-TRYZNOWSKA, Z.; KALUZA, A. The Influence of Starch Origin on the Properties of Starch Films: Packaging Performance, *Materials*, v.14, p. 1-14, 2021.
- [3] SHI, R.; LIU, Q.; DING, T.; HAN, Y.; ZHANG, L.; CHEN, D.; TIAN, W. Ageing of Soft Thermoplastic Starch with High Glycerol Content, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 103, p. 574–586, 2007.
- [4] LIU, C.; YU, B.; TAO, H.; LIU, P.; ZHAO, H.; TAN, C.; CUI, B. Effects of soy protein isolate on mechanical and hydrophobic properties of oxidized corn starch film, *Food Science and Technology*, v. 147, p. 1-11, 2021.
- [5] REN, L.; YAN, X.; ZHOU, J.; TONG, J.; SU, T. Influence of chitosan concentration on mechanical and barrier properties of corn starch/chitosan films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v.105, p.1636–1643, 2017.
- [6] WU, Z.; WU, J.; PENG, T.; Li, Y.; LIN, D.; XING, B.; LI, C.; YANG, Y.; YANG, L.; ZHANG, L.; MA, R.; WU, W.; LV, X.; DAI, J.; HAN, G. Preparation and Application of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid Ternary Blend Antimicrobial Functional Food Packaging Films, *Polymers*, v.9, p.1-19, 2017.
- [7] KOH, J.J.; ZHANG, X.; HE, C. Fully biodegradable Poly(lactic acid)/Starch blends: A review of toughening strategies, *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 109, p. 99-113, 2018.
- [8] LU, S.; LIN, S.; YAO, K. Study on the Synthesis and Application of Starch-graft-Poly(AM-co-DADMAC) by Using a Complex Initiation System of CS-KPS. *Starch*, v. 56, 138-143, 2004.
- [9] JORDAN, J.; JACOB, K.I.; TANNENBAUM, R.; SHARAF, M.A.; JASIUK, I.; Experimental trends in polymer nanocomposites—a review, *Materials Science and Engineering: A*, v. 393, p. 1-11, 2005.
- [10] ZENG, Q.H.; YU, A.B.; LU, G.Q.; PAUL, D.R. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development, *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, v.5 , p.1574-1592, 2005.
- [11] RAY, S.S.; OKAMOTO, M. Polymer/Layered Silicate Nanocomposites: A Review from Preparation to Processing, *Progress in Polymer Science*, v. 28, p. 1539-1641, 2003.
- [12] MAURICIO, M. R.; DA COSTA, P.G.; HARAGUCHI, S.K.; GUILHERME, M.R.; MUNIZ, E.C.; RUBIRA, A.F. Synthesis of a microhydrogel composite from cellulose nanowhiskers and starch for drug delivery, *Carbohydrate Polymers*, v. 22, p. 715-722, 2015.

- [13] CHEN, Y.; GUO, Z.; DAS, R.; JIANG, Q. Starch-based Carbon Nanotubes and Graphene: Preparation, Properties and Applications, *ES Food & Agroforestry*, v.2, p. 13-21, 2020.
- [14] MADHUMITA, G.; FOWSIYA, J.; ROOPAN, S.M.; THAKUR, V.K. Recent advances in starch–clay nanocomposites, *International Journal of Polymer Analysis and Characterization*, v.23, p.331-345, 2018.
- [15] CARRETERU, M.I. Clay minerals and their beneficial effects upon human health. A review, *Applied Clay Science*, v. 21, p.155-163,2002.
- [16] LÓPEZ-GALINDO,A.; VISERAS, C.; CERESO, P. Compositional, technical and safety specifications of clays to be used as pharmaceutical and cosmetic products, *Applied Clay Science*, v. 36, p.51-63, 2007.
- [17] KOTAL, M.; BHOWMICK, A.K. Polymer nanocomposites from modified clays: Recentadvances and challenges, *Progress in Polymer Science*, v.51, p. 127-187, 2015.
- [18] FU, S.; SUN, Z.; HUANG, P.; LI, Y.; HU, N. Some basic aspects of polymer nanocomposites: A critical review, *Nano Materials Science*, v. 1, p. 2-30, 2019.
- [19] MONDAL, D.; BHOWMICK, B.; MOLLICK, Md.M.R.; MAITY, D.; MUKHOPADHYAY, A.; RANA, D.; CHATTOPADHYAY, D. Effect of clay concentration on morphology and properties of hydroxypropylmethylcellulose films, *Carbohydrate Polymers*, v.96, p. 57-63, 2013.
- [20] AHMAD, M.; GANIL, A.; HASSAN, I.; HUANG, Q.; SHABBIR, H. Production and characterization of starch nanoparticles by mild álcali hydrolysis and ultra-sonication process, *Scientific Reports*, v. 10, p. 1-11, 2020.
- [21] YANG, K.; CHEN, J.; FU, Q.; DUN, X.; YAO, C., Preparation of novel amphoteric polyacrylamide and its synergistic retention with cationic polymers, *e-Polymers*, v.20, p.162–170, 2020.
- [22] AFACAM, C.; NARAIN, R.; SOARES, J.B.P., Flocculating and dewatering of kaolin suspensions with different forms of poly(acrylamide-co-diallyl dimethylammonium chloride), *Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 99, p. 1-13, 2021.
- [23] ZHANG, H.; GAO, X.; CHEN, K.; Li, H.; PENG, L., Thermo-sensitive and swelling properties of cellouronic acid sodium/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) semi-IPN, *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p.450–459, 2018.
- [24] ENG, C.C.; IBRAHIM, N.A.; ZAINUDDIN, N.; ARIFFIN, H.; YUNUS, W. Md. Z.W.; THEN, Y.Y.; TEH, C.C. Enhancement of Mechanical and Thermal Properties of Polylactic Acid/Polycaprolactone Blends by Hydrophilic Nanoclay, *Indian Journal of Materials Science*, v.2013, p. 1-11, 2013.

[25] ALI, S.S.; TANG, X.; ALAVI, S.; FAUBION, J. Structure and Physical Properties of Starch/Poly Vinyl Alcohol/Sodium Montmorillonite Nanocomposite Films, *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.59, p. 12384-12395, 2011.

[26] RODRIGUES, S.C.S.; DA SILVA, A.S.; CARVALHO, L.H.; ALVES, T.S.; BARBOSA, R. Morphological, structural, thermal properties of a native starch obtained from babassu mesocarp for food packaging application, *Journal of Materials Research and Technology*, v. 9(6), p. 15670-15678, 2020.

[27] ZHANG, H.; GAO, X.; CHEN, K.; Li, H.; PENG, L., Thermo-sensitive and swelling properties of cellouronic acid sodium/poly (acrylamide-co-diallyldimethylammonium chloride) semi-IPN, *Carbohydrate Polymers*, v. 181, p.450–459, 2018.

[28] SADHU, S.D.; SONI, A.; GARG, M. Thermal Studies of the Starch and Polyvinyl Alcohol based Film and its Nano Composites, *Nanomedicine & Nanotechnology*, v. 6, p.1-5, 2015.