

# **Desenvolvimento de filmes compósitos de PLA com halloysita funcionalizada por óleo de copaíba: uma abordagem sustentável para embalagens alimentícias ativas**

## **Development of PLA composite films with copaiba oil-functionalized halloysite: a sustainable approach for active food packaging**

**Anne Caroline da Silva Rocha**

Bolsista PCI, Licenciada em Química, D.Sc.

**Livia Rodrigues de Menezes**

Professora colaboradora, D.Sc.

**Luiz Carlos Bertolino**

Supervisor, Geólogo, D.Sc.

### **Resumo**

Filmes biodegradáveis de poli(ácido láctico) (PLA) contendo nanotubos de halloysita, puros e funcionalizados com óleo de copaíba, foram desenvolvidos com o objetivo de combinar propriedades estruturais e bioativas para aplicação em embalagens ativas. A modificação da halloysita favoreceu sua dispersão na matriz e conferiu atividade antioxidante ao sistema. As análises mecânicas revelaram aumento do módulo elástico e melhora nas propriedades estruturais, enquanto a TGA indicou estabilidade térmica adequada. O perfil de liberação demonstrou liberação controlada do óleo, mais expressiva em meio etanólico, e a atividade antioxidante foi confirmada pelo ensaio de DPPH após 48 h. Os resultados evidenciam que a funcionalização da halloysita agregou funcionalidade ativa e reforço físico, apontando os compósitos como materiais promissores para embalagens sustentáveis.

**Palavras-chave:** halloysita; polímeros biodegradáveis; óleo de copaíba; embalagens ativas.

### **Abstract**

Biodegradable films based on poly(lactic acid) (PLA) containing halloysite nanotubes, both pure and functionalized with copaiba oil, were developed to combine structural and bioactive properties for active packaging applications. The surface modification of halloysite improved its dispersion within the polymer matrix and imparted antioxidant functionality to the system. Mechanical analysis revealed an increase in elastic modulus and enhanced structural performance, while TGA confirmed good thermal stability. The release profile indicated a controlled release of the oil, more pronounced in the ethanolic medium, and the antioxidant activity was verified by the DPPH assay after 48 h. Overall, the functionalized halloysite provided both physical reinforcement and active functionality, highlighting these composites as promising materials for sustainable food packaging.

**Keywords:** halloysite; biodegradable polymers; copaiba oil; active packaging.

## 1. Introdução

A halloysita é um argilomineral do tipo alumino-silicato com estrutura predominantemente nanotubular, cuja morfologia confere alta área superficial, estabilidade térmica e potencial para encapsulamento de moléculas bioativas (PASBAKHS et al., 2013). Em comparação a outros argilominerais, destaca-se pela biocompatibilidade, atoxicidade e abundância natural, características que a tornam adequada para aplicações sustentáveis, especialmente quando combinada a polímeros biodegradáveis. Quando incorporada ao poli(ácido láctico) (PLA), a halloysita pode atuar como agente de reforço, promovendo melhorias em rigidez, resistência térmica e propriedades de barreira, superando limitações do polímero puro (DESHMUKH et al., 2023). Além disso, sua superfície pode ser modificada para atuar como veículo de compostos ativos, como óleos essenciais, conferindo funcionalidade antioxidante e antimicrobiana às matrizes poliméricas.

O óleo de copaíba, em particular, apresenta reconhecidas propriedades bioativas e já foi aprovado pela FDA (Foods and Drugs Administration) para uso em formulações seguras (QINGQING et al., 2021). Assim, a combinação entre PLA, halloysita e óleo de copaíba configura uma estratégia promissora para o desenvolvimento de embalagens ativas e sustentáveis, unindo reforço estrutural e funcionalidade protetora.

## 2. Objetivos

Diante desse contexto, este trabalho propõe o desenvolvimento de filmes compósitos de PLA contendo halloysita funcionalizada com óleo de copaíba, com o objetivo de avaliar o efeito dessa combinação sobre as propriedades estruturais e térmicas do material. A abordagem busca não apenas o reforço físico, mas também a incorporação de funcionalidade ativa, explorando o potencial desse sistema como alternativa tecnológica para embalagens sustentáveis de próxima geração.

## 3. Material e Métodos

### 3.1. Materiais, reagentes e equipamentos

Halloysita (< 20 µm proveniente da região de Cantagalo -RJ); PLA 4340D da Nature Works; Clorofórmio P.A; Acetona P.A; Óleo de copaíba; Balança analítica; Placa agitadora; Sonicador de banho; Sonicador de ponteira; Liofilizador; Capela de exaustão e Ultrafreezer.

### 3.2. Métodos

#### 3.2.1. Modificação da halloysita com óleo de copaíba

Pesou-se 2 g de halloysita e transferiu-se para um frasco Schott, acrescentando 50 mL de acetona P.A e uma barra magnética, submetendo-se à agitação por 30 min. Após, pesou-se 0,2 g de óleo de copaíba e agitou-se por mais 1 h. Em seguida, realizou-se a dispersão do sistema em ultrassom de banho 80W/30 min. O frasco foi vedado com papel alumínio com pequenos orifícios para completa evaporação da acetona por 5 dias. O sistema foi suspenso em 50 mL de água e posto no liofilizador para secagem.

### 3.2.2. Obtenção dos filmes poliméricos

Preparou-se os sistemas pela técnica de solvent casting. Para tal, adicionou-se halloysita modificada (Hallo M) nas concentrações de 0,1%, 0,25% e 0,5% em 30 mL de clorofórmio P.A, submetendo-as em dispersões de ultrassom respectivamente: banho 80W/30 min e ponteira 60W/60 s. Em seguida, adicionou-se 1,5 g de PLA ao sistema e submeteu-se a agitação magnética à temperatura ambiente por 60 min até a total solubilização do polímero. Após, verteu-se as soluções filmogênicas em placas de Petri e vedou-se com filme plástico de PVC por 168 h em capela à temperatura ambiente. Repetiu-se o procedimento com a halloysita sem modificação (Hallo).

## 3.3 Caracterização dos sistemas compósitos obtidos

### 3.3.1 Análise termogravimétrica (TGA)

As análises foram conduzidas no equipamento TGA Q500 (TA Instruments) em atmosfera de nitrogênio, com rampa de aquecimento de 5 °C/min, variando de 40 a 700 °C.

### 3.3.2 Ensaio de tração

Os ensaios de tração foram realizados conforme ISO 527 (amostras do tipo filme), em máquina universal de ensaios equipada com célula de carga adequada para polímeros. A taxa de ensaio foi de 5 mm·min<sup>-1</sup>. Determinaram-se o módulo de elasticidade (ME) na região inicial da curva tensão-deformação. Para cada formulação, foram testados ≥ 5 corpos de prova. Os resultados são apresentados como média ± desvio-padrão. A espessura dos filmes foi medida em espessímetro digital ( $\approx 50 \pm 5 \mu\text{m}$ ).

### 3.3.3 Perfil de liberação

Para o ensaio de liberação empregaram-se dois simulantes: (i) gorduroso, etanol/água 50% v/v; (ii) frutas (aquoso), meio aquoso levemente ácido (tampão citrato pH 4,0). Os ensaios de liberação foram conduzidos em frascos âmbar herméticos, mantendo relação área/volume  $\approx 6 \text{ dm}^2\cdot\text{L}^{-1}$  (ex.: 12 cm<sup>2</sup> de filme em 20 mL de simulante), a  $37 \pm 0,5 \text{ }^\circ\text{C}$  e 100 rpm. Coletaram-se alíquotas de 1,0 mL nos tempos 0,25; 0,5; 1; 2; 4; 8; 24; 48 h.

A quantificação do composto liberado foi realizada por UV-Vis mediante curva de calibração externa do óleo de copaíba preparada em cada simulante, com leitura no máximo de absorbância (210 nm). Para ambos os meios, prepararam-se curvas de calibração específicas com concentrações conhecidas do óleo, ajustando-se modelo linear para cálculo das concentrações das alíquotas.

### 3.3.4 Atividade antioxidante

A atividade antioxidante foi determinada pelo método do radical DPPH em UV-Vis, utilizando amostras dos meios de liberação coletadas após 48 h nos simulantes etanólico (50% v/v) e aquoso (pH 4,0). As alíquotas foram inseridas em solução etanólica de DPPH (1:9 v/v) e, após 30 min a 23 °C, as leituras foram realizadas a 517 nm. A atividade foi expressa como porcentagem de inibição do radical DPPH em relação ao branco. Filmes sem óleo foram utilizados como controle, e as análises foram realizadas em triplicata.

### 3.3.5 Teste em alimentos

Os morangos foram adquiridos em comércio local, selecionados, lavados em água corrente e sanitizados em solução de hipoclorito de sódio (0,1%) por 30 minutos. Após secagem sob circulação de ar, foram acondicionados nos respectivos filmes e selados com seladora manual de bancada a uma temperatura de 25°C durante 4 dias. Para esse teste foi escolhida a concentração de 0,25% devido ao seu desempenho em testes anteriores.

## 4. Resultados e Discussão

### 4.1 Análise termogravimétrica (TGA)

Os perfis das curvas de TGA indicam que a incorporação de halloysita, modificada ou não, não alterou significativamente a estabilidade térmica do PLA, mantendo a temperatura de degradação principal em torno de 320–350 °C. A ligeira variação observada pode estar associada à interação física entre o polímero e as partículas, que pode modificar o processo de transferência de calor e degradação. A halloysita modificada apresentou comportamento semelhante à não modificada, sugerindo que a modificação superficial não comprometeu a estabilidade térmica do sistema. Assim, a adição de pequenas frações de halloysita mantém a integridade térmica do PLA, o que é desejável para aplicações que exigem processabilidade em altas temperaturas.

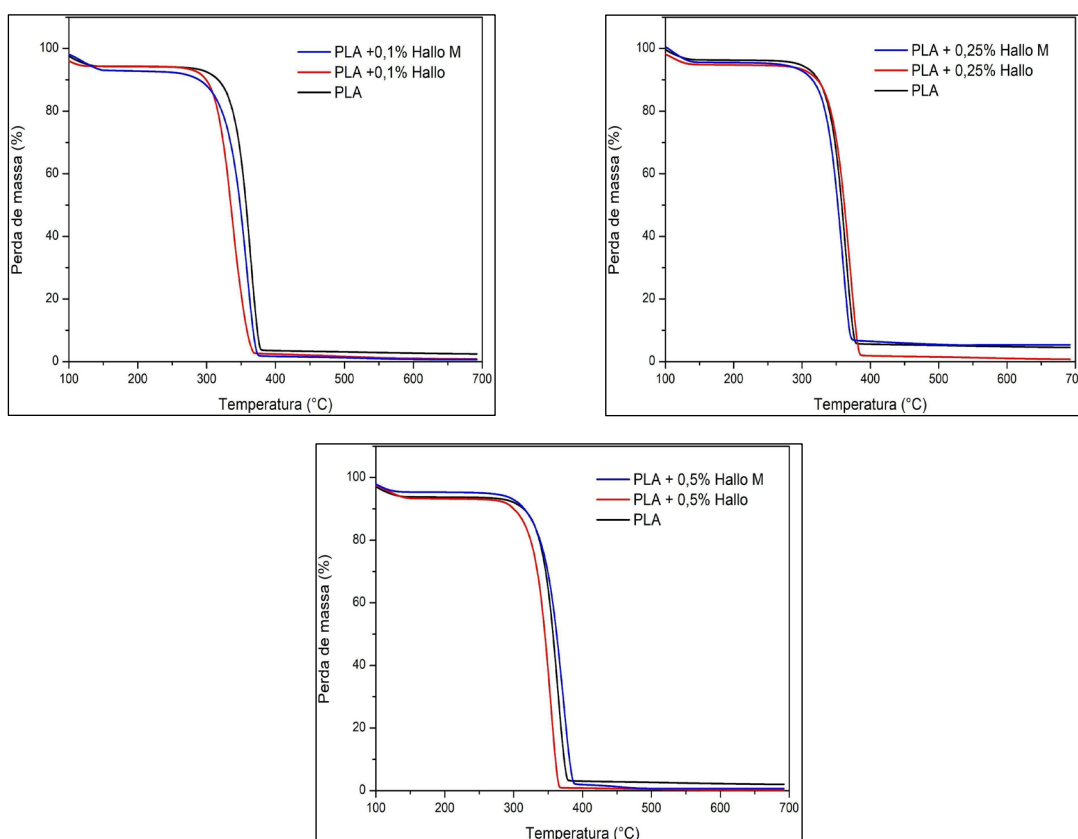


Figura 1. Resultados da análise termogravimétrica dos sistemas compósitos nas seguintes concentrações: 0,1%, 0,25% e 0,25%.

## 4.2 Ensaio de tração

A incorporação de halloysita ao PLA promoveu um aumento gradual no módulo elástico, indicando que o argilomineral atuou como fase de reforço, tornando o material mais rígido. Esse efeito foi mais pronunciado nos filmes com maiores teores de halloysita. O comportamento pode ser atribuído à boa dispersão e à interação física entre os nanotubos de halloysita e a matriz de PLA, que reduzem a mobilidade das cadeias poliméricas e melhoram a transferência de tensões. Por outro lado, o sistema contendo halloysita modificada apresentou uma redução no módulo elástico em comparação à amostra com halloysita pura. Essa diminuição pode estar relacionada à presença do óleo de copaíba na superfície do argilomineral, que atua como agente plastificante, conferindo maior flexibilidade ao material. Os resultados confirmam, portanto, que a modificação da halloysita altera o equilíbrio entre rigidez e ductilidade da matriz polimérica.

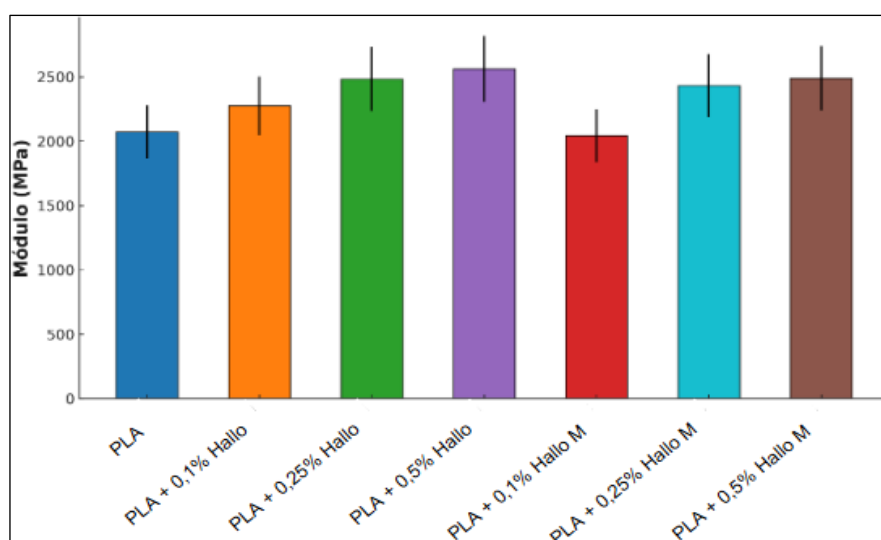


Figura 2. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de tração.

## 4.3 Ensaio de liberação

Os filmes de PLA com óleo de copaíba apresentaram um perfil de liberação caracterizado por uma liberação inicial rápida seguida de uma etapa de estabilização, indicando difusão controlada do composto pela matriz polimérica. As amostras no simulante etanólico mostraram liberação ligeiramente superior em relação ao meio aquoso, o que está associado à maior afinidade do óleo pelo meio menos polar. Esse comportamento sugere que a matriz de PLA atua como barreira difusional, enquanto a halloysita contribui para a retenção e liberação gradual do óleo, resultando em um sistema com potencial para aplicações que demandem liberação controlada de compostos ativos.

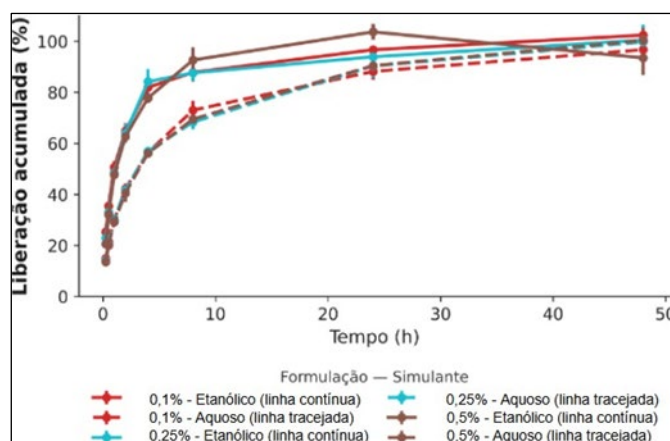


Figura 3. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de liberação.

#### 4.4 Atividade antioxidante

Os resultados mostraram elevada atividade antioxidante para todas as formulações, independentemente da concentração de halloysita e do simulante utilizado, com valores próximos a 80% de inibição do radical DPPH. Isso indica que o óleo de copaíba manteve sua capacidade antioxidante após incorporação e liberação a partir da matriz de PLA. A ausência de diferenças significativas entre os meios etanólico e aquoso sugere que a eficiência antioxidante do óleo liberado não depende fortemente da polaridade do meio. Dessa forma, os sistemas baseados em PLA e halloysita demonstram potencial como materiais ativos para embalagens, capazes de liberar compostos com ação antioxidante estável e eficaz.

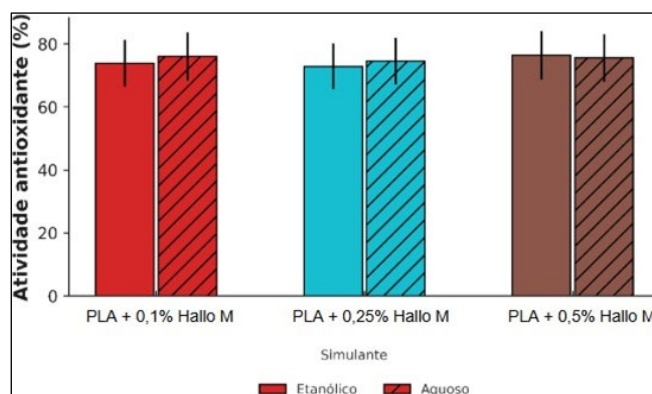


Figura 4. Resultados referentes aos dados obtidos no ensaio de atividade antioxidante.

#### 4.5 Teste em alimentos

O ensaio de conservação em morangos embalados por quatro dias evidenciou diferenças marcantes entre os tipos de filmes produzidos. Os frutos acondicionados em filmes de PLA puro e em PLA com halloysita não modificada apresentaram crescimento fúngico expressivo, indicando baixa barreira microbiológica desses sistemas. Em contrapartida, os morangos embalados com filmes contendo halloysita funcionalizada com óleo de copaíba apresentaram menor incidência de fungos, com apenas pequenos pontos de contaminação ou ausência total de crescimento visível. Esses resultados sugerem que a modificação da halloysita com óleo de copaíba conferiu atividade antifúngica ao material, possivelmente devido à liberação gradual de compostos bioativos da

copaíba. Assim, a incorporação da carga funcionalizada contribuiu não apenas para a estabilidade estrutural do filme, mas também para a proteção ativa do alimento, evidenciando o potencial do compósito para aplicação em embalagens ativas sustentáveis.



Figura 5. Imagem dos morangos embalados pelos filmes compósitos e após 4 dias de teste na concentração de 0,25%.

## 5. Conclusão

Os resultados confirmam o potencial da halloysita como aditivo funcional em compósitos de PLA para embalagens alimentícias. Sua incorporação, especialmente na forma funcionalizada, aprimorou as propriedades estruturais e adicionou funcionalidade ativa ao material, destacando-se como uma estratégia promissora para o desenvolvimento de embalagens sustentáveis.

## 6. Agradecimentos

Agradeço ao meu supervisor por todo apoio e orientação, ao CETEM e a professora Livia Rodrigues de Menezes do Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano (IMA) pela orientação e infraestrutura cedida para realização do projeto e ao CNPq pela bolsa concedida.

## 7. Referências Bibliográficas

DESHMUKH, R.K., KUMAR, L., & GAIKWAD, K.K. (2023). Halloysite nanotubes for food packaging application: a review. *Applied Clay Science*, 234, 106856.

QINGQING, L, REN, T, PERKINS, P, HU, X., WANG, X. Applications of halloysite nanotubes in food packaging for improving film performance and food preservation. Elsevier, *Food Control* 2021; 124;10787.

PASBAKSH, P., ISMAIL, H., & FAUZI, M.N.A. (2013). Morphology, thermal and tensile properties of halloysite nanotubes filled ethylene propylene diene monomer (EPDM) nanocomposites. *Polymer Testing*, 32(3), 423-432.