

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA QUÍMICA
CURSO BACHARELADO EM ENGENHARIA QUÍMICA**

**FABIANA HOFFMANN
FRANCIELLY SIGUEL**

**PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE LIGNINA,
ÁGAR E NANOCELULOSE**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

**PONTA GROSSA
2018**

FABIANA HOFFMANN

FRANCIELLY SIGUEL

**PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE LIGNINA,
ÁGAR E NANOCELULOSE**

Projeto de Pesquisa apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso como requisito parcial à obtenção do título de Bacharel em Engenharia Química, da Coordenação de Engenharia Química, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná.

Orientadora: Prof. Dr. Rosilene Aparecida Prestes

PONTA GROSSA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A BASE DE LIGNINA, ÁGAR E NANOCELULOSE

por

FRANCIELLY SIGUEL

FABIANA ZELLA HOFFMANN

Monografia apresentada no dia 15 junho de 2018 ao Curso de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Câmpus Ponta Grossa. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora _____ considerou _____ o _____ trabalho _____ (aprovado, aprovado com restrições ou reprovado).

Prof. Dr. Luis Antônio Pinheiro
(UEPG)

Mestrando Johnata Henrique Rodrigues
(UEPG)

Profa. Dra Rosilene Aparecida Prestes
(UTFPR)
Orientador

Profa. Dra. Juliana de Paula Martins
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia Química

OBS: A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia Química.

RESUMO

HOFFMANN F. H.; SIGUEL. F. **Produção de filmes biodegradáveis a base de lignina, ágar e nanocelulose**. 2018. Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado em Engenharia Química) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Atualmente o grande uso de materiais provenientes do petróleo é altamente preocupante, pois estes geram graves problemas ambientais em relação ao acúmulo e poluição da natureza e por ser um recurso não renovável. Pensando nessa problemática, pesquisadores visam o desenvolvimento de materiais biodegradáveis, utilizando fontes renováveis, produzindo materiais com bom desempenho e qualidade. A lignina, além de ser o segundo maior componente pertencente à madeira, apresenta a função de proporcionar resistência a esta, e possui boas características para ser empregada em filmes biodegradáveis que possuem a função de proteger os alimentos. O objetivo desta pesquisa foi o desenvolver filmes biodegradáveis incorporando lignina e ágar, adicionando glicerol e óleo de soja como plastificantes. O planejamento experimental de mistura quinquenária auxiliou na produção dos filmes biodegradáveis, e diferentes composições de lignina e ágar foram estudadas. Para melhorar as propriedades mecânicas foi acrescentado a esses biofilmes a nanocelulose, obtendo assim diferentes resultados no módulo de elasticidade e na deformação. O melhor resultado foi obtido para a amostra com 2% de lignina, 2% de ágar e 0,06% de nanocelulose mostrando um resultado de 67% de aumento para o módulo de elasticidade em relação à amostra sem nanocelulose e em relação à deformação total obteve-se um maior valor para a amostra com 2,7% de lignina e 1,3% de ágar, com uma deformação de 44,4%.

Palavras-chaves: Lignina. Ágar. Nanocelulose. Embalagens. Biodegradáveis. Propriedades mecânicas.

ABSTRACT

HOFFMANN, F. H.; SIGUEL, F. **Production of biodegradable films based on lignin, agar and nanocellulose.** 2018. Work of Conclusion Course (Graduation in Chemical Engineering) - Federal Technology University of Paraná. Ponta Grossa, 2018.

Today the great use of material coming from petroleum generates concerns, because it presents severe environmental problems regarding the accumulation and pollution; and for being a non-renewable resource. Regarding this issue, researchers seek the development of biodegradable materials, using renewable raw material, being that these produced materials have good performance and quality. Lignin being the second biggest wood component and for presenting the propriety of adding resistance to it, has good characteristics to be used in biodegradable films that have the purpose of prolonging food's lifespan. The purpose of this research was to develop biodegradable films incorporating lignin, agar and glycerol as plasticizer. The experimental planning of quinquennial mixture helped in the production of biodegradable films, different compositions of lignin and agar were studied. In order to improve the mechanical proprieties, it was added to these biofilms nanocellulose, thus obtaining different results in the modulus of elasticity and deformity. The best obtained result was for the 2% sample of lignin, 2% agar and 0.06% of nanocellulose showing a result of 67% increase for the modulus of elasticity in relation the sample without nanocellulose, and regarding deformity the best values were 2,7% lignin and 1,3% agar with a 44% deformity.

Key-words: Ligning. Agar. Nanocellulose. Biodegradable packages. Mechanical proprieties.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Estruturas de monômeros presentes na lignina.	155
Figura 2: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.....	155
Figura 3: Imagem esquemática da lignina.....	166
Figura 4: Soluções fimogênicas em placa de aquecimento	244
Figura 5: Solução filmogênica depositada em placa de silicone	244
Figura 6: Equipamento realizando a deformação de uma amostra de biofilme.....	277
Figura 7: Metalizador da marca Quarum.....	28
Figura 8: Representação do Módulo de Young em comparação com a quantidade de lignina e ágar na amostra.	31
Figura 9: Representação da deformação total (%) em comparação com a quantidade em porcentagem de lignina e ágar na amostra.	33
Figura 10: Representação da energia (J) tenacidade em comparação com a quantidade de lignina e ágar na amostra.....	34
Figura 11: micrografia das estruturas dos filmes poliméricos por imagens de microscopia Eletrônica de Varredura, MEV 500x.....	35

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Planejamento experimental por modelo de mistura binária para a produção das soluções filmogênicas.....	23
Tabela 2: Planejamento experimental por modelo de mistura binária em massa seca.....	23
Tabela 3: Porcentagem em massa do soluto em solução.....	25
Tabela 4: Espessura média dos biofilmes.....	29
Tabela 5: Médias (\pm desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das diferentes formulações.....	30

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	8
2. OBJETIVOS.....	10
2.1 OBJETIVO GERAL	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS	10
3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	11
3.1 EMBALAGENS.....	11
3.1.1 Embalagens Biodegradáveis.....	12
3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS	13
3.3 LIGNINA	14
3.4 NANOCELULOSE	17
3.5 ÁGAR	18
3.6 PLASTIFICANTES	19
4. MATERIAIS E MÉTODOS	22
4.1 MATERIAIS	22
4.2 MÉTODOS	22
4.2.1 Produção dos biofilmes	22
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES.....	25
4.3.1 Espessura	25
4.3.2 Propriedades Mecânicas	26
4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	29
5.1 ESPESSURA	29

5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS.....	30
5.2.1 Energia	34
5.3 ANÁLISE ESTRUTURAL DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV).....	35
6 CONCLUSÃO	38
REFERÊNCIAS.....	39

1. INTRODUÇÃO

Atualmente, há um grande interesse por produtos de origem vegetal com caráter biodegradável e processos que causem menor impacto ambiental. O emprego de recursos naturais como matéria prima em diversos segmentos da indústria vem crescendo continuamente (DIAS, 2008).

Materiais biodegradáveis são compostos por elementos orgânicos constituídos por compostos de estrutura polimérica, facilitando sua decomposição e prevenindo a contaminação ao meio ambiente. Esses materiais são uma boa alternativa na redução de polímeros convencionais de fonte petroquímica que podem levar centenas de anos para degradar-se devido à sua resistência ao calor e ao ataque de micro-organismos (MANIGLIA, 2017).

Filmes biodegradáveis, também chamados de biofilmes por serem degradados por micro-organismos, podem ser elaborados a partir de fontes biológicas como a celulose, polissacarídeos, proteínas, lipídeos, lignina, pectina e amido. Estes biopolímeros podem ser extraídos de subprodutos de alimentos (frutas, verduras, grãos, entre outros) e da indústria madeireira (SANTOS; SILVA, 2017).

Notável interesse tem sido demonstrado no desenvolvimento e caracterização de biofilmes devido ao seu potencial de aplicação nos setores alimentício, agrícola e por sua alta biodegradabilidade. E estes cada vez mais estão sendo utilizados na produção de embalagens, com o objetivo de proteger, melhorar a qualidade e a vida útil do produto embalado. Os filmes biodegradáveis são finos, preparados a base de compostos macromoleculares biológicos, agindo assim como barreira para ação externa (MONTEIRO, 2017).

Filmes à base de polissacarídeos ou proteínas apresentam baixa permeabilidade ao oxigênio, dióxido de carbono e lipídeos. No entanto, devido à natureza hidrofílica, tem baixa ou moderada resistência à umidade. Quando produzidos a partir de polímeros naturais geralmente são hidrofílicos e apresentam características quebradiças. Com isso utilizam-se aditivos, como os plastificantes, para conferir ao biofilme um melhoramento, dando ao material maior firmeza e maleabilidade (ROCHA, 2014).

Desta forma, buscar a combinação certa de biopolímeros para compor os biofilmes permite utilizar vantajosamente suas características funcionais, como propriedades mecânicas (resistência e flexibilidade), propriedades ópticas (cor e

opacidade), propriedades de barreira (permeabilidade ao vapor de água, ao O₂ e ao CO₂), solubilidade em água e propriedades sensoriais (RIGO, 2006), proporcionando uma melhor atuação funcional como revestimento comestível em frutas, legumes e sementes, entre outros.

Fontes renováveis como a lignina e a nanocelulose foram usadas como matéria prima para a produção dos filmes no presente estudo. Estas fibras naturais tem grande potencial para servir de base para outros produtos, uma vez que a lignina é pouco explorada por se tratar de um subproduto da indústria de produção de papel e celulose. A incorporação de nanopartículas em materiais poliméricos biodegradáveis tem como principais objetivos a melhoria de propriedades térmicas e mecânicas (MACHADO et al., 2014).

Os filmes produzidos podem ser aplicados como cobertura de alimentos para aumentar a durabilidade, diminuir a contaminação (frutas, carnes, laticínios, embutidos, confeitaria) e usar como revestimento (capsula) de medicamentos. Produção de cápsulas para revestir quantidades suficientes de agrotóxicos e de nutrientes que são aplicados no solo. Esta cápsula eliminará os produtos em pequenas porções diminuindo a contaminação e o desperdício. O produto desenvolvido pode revestir sementes antes de serem plantadas e também pode ser usado como embalagem para mudas, pois não necessita ser retirada antes do plantio.

Portanto, este estudo teve como objetivo utilizar a lignina e o ágar como principais componentes na caracterização dos filmes biodegradáveis, sendo que a lignina por meio de suas propriedades naturais, como a impermeabilidade proporciona uma melhor resistência ao biomaterial, e o ágar com sua propriedade gelatificante auxilia nas propriedades físicas. A nanocelulose usada como reforço, proporciona resultados favoráveis na resistência das amostras.

Com o intuito de produzir um novo material à base de produtos naturais e subprodutos da indústria de papel, este estudo baseou-se no fato de que associando às propriedades da lignina, ágar e nanocelulose pode-se obter um biofilme de alta qualidade, com características adequadas.

2. OBJETIVOS

2.1. OBJETIVO GERAL

Desenvolver filmes biodegradáveis a base de lignina e ágar com a adição de nanocelulose.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Otimizar a produção do biofilme, a partir de lignina, ágar e nanocelulose, por planejamento fatorial;
- b) Caracterizar as propriedades mecânicas
- c) Comparar biofilmes de lignina e ágar com biofilmes de lignina, ágar e nanocelulose;

3. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1 EMBALAGENS

A embalagem é um recipiente utilizado para conter e agrupar unidades de um determinado produto temporariamente com vista a sua proteção, manipulação, transporte e armazenamento, além de informar e conferir conveniência, visando estender o prazo de validade do produto contido em seu interior (MARTINS; CLETO, 2017). Para isso, se torna necessário que este processo seja realizado sem que haja interação da embalagem com o seu conteúdo, o que pode causar alterações indesejáveis tanto na etapa de armazenamento como na de distribuição do produto (BRAGA, 2010).

Sem dúvidas um dos principais problemas no mundo contemporâneo é o lixo, isso se deve ao fato de que se recicla uma porcentagem muito pequena de todo o lixo produzido. Segundo dados do Plano Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), 30% de todo o lixo produzido no Brasil tem potencial para ser reciclado, mas apenas 3% de fato é reaproveitado. Ou seja, a maioria desses resíduos não reaproveitados são descartados de forma incorreta, o que gera inúmeros problemas à saúde pública e ao meio ambiente. (FRAGMAQ, 2018)

Os resíduos provenientes das embalagens são um ponto predominante para a determinação do grau de impacto ao meio ambiente. Dentre os materiais mais utilizados para a confecção de embalagens, o papel leva de 3 a 6 meses para se decompor, o alumínio de 100 a 200 anos, o vidro de 4 mil a 1 milhão de anos, sacolas plásticas de 30 a 40 anos e demais plásticos em torno 450 anos (SILVA, SILVA, 2013).

Com o grande impacto ambiental ocasionado pelas embalagens plásticas, pesquisadores vêm tentando encontrar novas fontes de matéria-prima para a produção de embalagens e formas de melhorá-las. Com isso há necessidade de trabalhar com materiais que possam ser reaproveitados e materiais biodegradáveis, ou seja, embalagens diversificadas que apresentem qualidade e menor impacto ao meio ambiente (MESTRINER, 2015).

3.1.1 EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

Devido ao alto uso de embalagens de origem petroquímica, o resíduo oriundo do descarte desses materiais passou a ser um problema de grande impacto ambiental. No ramo dos materiais derivados de recursos renováveis estão os biopolímeros, formados na natureza durante o ciclo de crescimento de todos os organismos, sendo considerados polímeros naturais e biodegradáveis (ROCHA et al., 2017).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados como naturais e sintéticos. Estes materiais se degradam primariamente pela ação de microorganismos como fungos, bactérias e algas, e este processo produz CO_2 , CH_4 , água, componentes celulares e biomassa. (SEVERINO, 2011).

Entre os polímeros sintéticos, estão os polialquilcianoacrilatos (PACA), os quais são utilizados para a preparação de micropartículas a partir da polimerização aniônica dos cianoacrilatos de alquilo. Também existem os ésteres alifáticos biodegradáveis que caracterizam a classe de polímeros mais estudada na preparação de sistemas poliméricos de transporte de princípios ativos por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis. Os poliésteres alifáticos são um grupo de polímeros sintéticos, não-tóxicos e biodegradáveis que sofrem degradação hidrolítica por meio da clivagem de ligações éster em meio aquoso, originando ácidos hidroxicarboxílicos atóxicos. Quando enzimas são utilizadas para a biodegradação, a cadeia polimérica se ajusta aos sítios ativos das enzimas, onde estas cadeias alifáticas são favorecidas pela flexibilidade do material. Estes polímeros são utilizados na biomedicina, na área farmacêutica e para embalagens especiais (SEVERINO, 2011).

Já os polímeros naturais podem ser classificados quanto ao processo de produção. Polímeros extraídos diretamente de materiais naturais (principalmente plantas); polímeros produzidos por síntese química clássica, a partir de monômeros bioderivados e polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias (QUEVEDO, 2016).

No Brasil e no mundo, pesquisadores vêm desenvolvendo e aprimorando este tipo de embalagem para a sua implantação no mercado, por seu baixo custo e por apresentarem propriedades mecânicas interessantes, e ainda, alguns tipos podem ser até mesmo comestíveis. As embalagens comestíveis são classificadas em filmes

e revestimentos e suas composições podem ser hidrocoloidais, lipídicas ou compostas (FONSECA, 2009).

Não existe na Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) uma legislação específica para embalagens comestíveis, porém, elas podem ser consideradas ingredientes ou aditivos, obedecendo ao Decreto 55.871, de 26 de março de 1965, onde constam as normas reguladoras de emprego de aditivos para alimentos, e à Portaria nº 540 – SVS/MS, de 27 de outubro de 1997, o qual aborda o Regulamento Técnico de Aditivos Alimentares e Coadjuvantes de Tecnologia de Fabricação (FONSECA, 2009).

3.2 FILMES BIODEGRADÁVEIS

O uso de filmes biodegradáveis não está entre uma atividade recente, mesmo sendo uma tecnologia aflorante no mercado. No século XII, chineses utilizavam uma camada de cera para retardar a desidratação de frutas cítricas e também para que os alimentos resistissem à longa distância em que eram transportadas. No século XVI, europeus usavam gordura animal para evitar a deterioração de diversos alimentos, principalmente carnes (FIB, 2016).

Com o objetivo de melhorar sua qualidade e também a vida útil do produto embalado, cada vez mais estão sendo utilizados os filmes biodegradáveis, também denominados biofilmes por serem degradados por micro-organismos (LOBATO, 2017). Esses biofilmes são finos, preparados a base de compostos macromoleculares biológicos, agindo assim como barreira para ação externa (MONTEIRO, 2017).

Filmes biodegradáveis produzidos a partir de polímeros naturais geralmente são hidrofílicos e apresentam características quebradiças. Por meio da adição de plastificantes ou agentes compatibilizantes as blendas poliméricas podem ser aprimoradas, onde as mesmas são arranjos físicos de biopolímeros ou copolímeros, incorporado com um plastificante e um agente compatibilizante. Com a adição dos plastificantes o biofilme adquire maior firmeza e maleabilidade (CARMO; PAIVA, 2015).

Uma das técnicas mais utilizadas para a produção de biofilmes é o método *casting*, que se fundamenta no preparo de uma solução coloidal resultante da

combinação de biomoléculas, solventes e aditivos com posterior secagem em estufa. Essa técnica ocorre em rede polimérica, envolvendo ligações cruzadas dessas cadeias, grupos intermoleculares, revertendo-se em uma rede tridimensional semi-rígida (MONTEIRO, 2017).

3.2 LIGNINA

Lignina é um polímero natural que está presente em vegetais e tecidos vasculares principalmente das angiospermas e gimnospermas, auxiliando no transporte de água e nutrientes, proteção contra micro-organismos e promovendo a resistência mecânica dos vegetais (FENGEL; WEGENER, 1984).

A lignina é considerada a segunda macromolécula mais abundante do meio ambiente, perdendo apenas para a celulose. Sua presença nas plantas pode variar de 15 a 30% em sua constituição dependendo da espécie. Como subproduto da indústria de papel e celulose, a lignina é produzida em larga escala, onde sua maior utilização está na produção de energia por meio da queima em caldeiras (SANTOS, 2008).

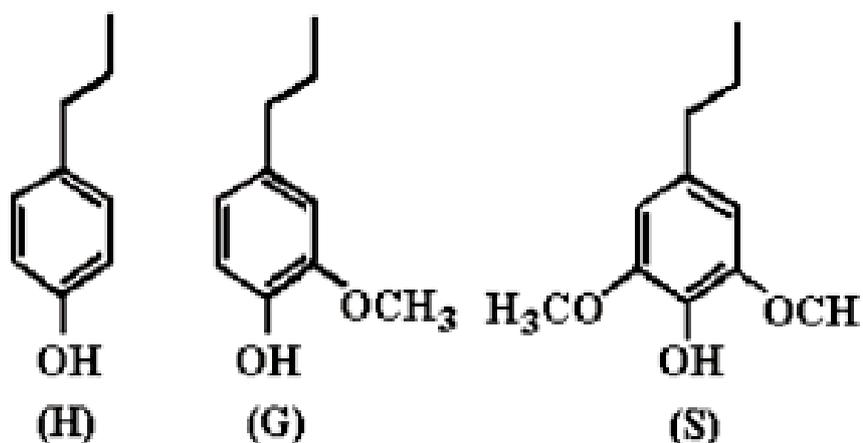
A descoberta desse componente ocorreu no ano de 1938 pelo químico Anselme Payen. Essa revelação foi obtida após o tratamento químico realizado na madeira com ácido nítrico concentrado. Durante um bom tempo a constituição química deste resíduo ficou obscura. Porém, apenas em 1999, Peter Klason propôs a ideia de que a lignina poderia ser classificada como sendo uma macromolécula que continha unidades de álcool coniferílico mantidas juntas por ligações do tipo éter (ZANUNCIO; COLODETTE, 2011).

A lignina é uma substância amorfa e possui natureza aromática e com estrutura bem complexa. A lignina pode ser uma fonte alternativa para o benzeno, atualmente obtido do petróleo, e ainda pode ser utilizada como matéria prima na indústria de polímeros e para outros derivados nas indústrias químicas (ALESSIO et al., 2008).

Pontos relativos à sua estrutura são questionados devido a sua vasta diversidade quando compara-se de uma espécie vegetal para outra, tanto das condições que se encontra como o clima da região e sua etapa de desenvolvimento. Basicamente, nas folhosas (ex: eucalipto) há a predominância das unidades guaiacil (G) e siringil (S), já nas coníferas (ex: pinus), a lignina é composta principalmente de

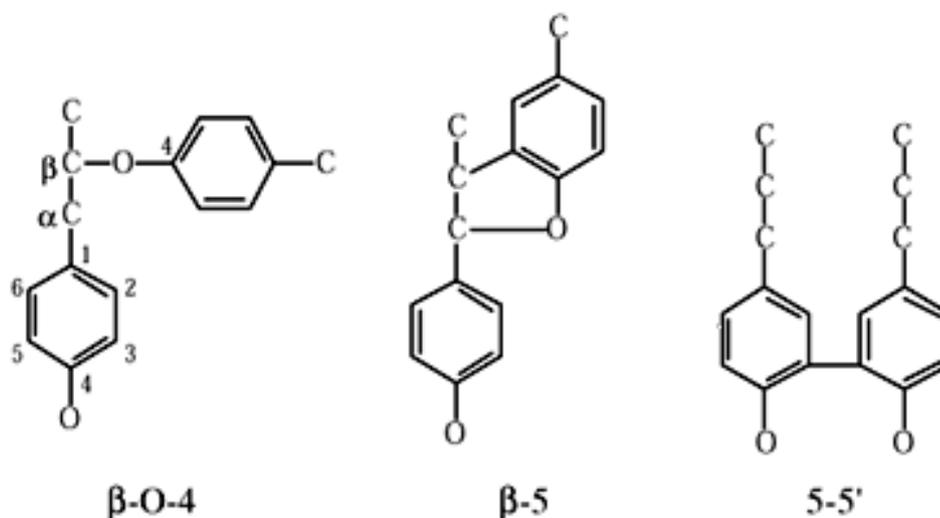
unidades guaiacil (G) e nas gramíneas unidades de p-hidroxifenil (H) (Figura 1). Por possuir uma constituição difícil de ser estabelecida, não apenas por ser baseada em unidades fenilpropanóides interligados por diferentes tipos de ligações (figura 2), mas também por apresentar modificações estruturais durante seu isolamento da parede celular (SILVA, 2014).

Figura 1: Estruturas de monômeros presentes na lignina.



Fonte: Saliba (2001).

Figura 2: Principais tipos de ligações entre unidades fenilpropanóides presentes na molécula de lignina.

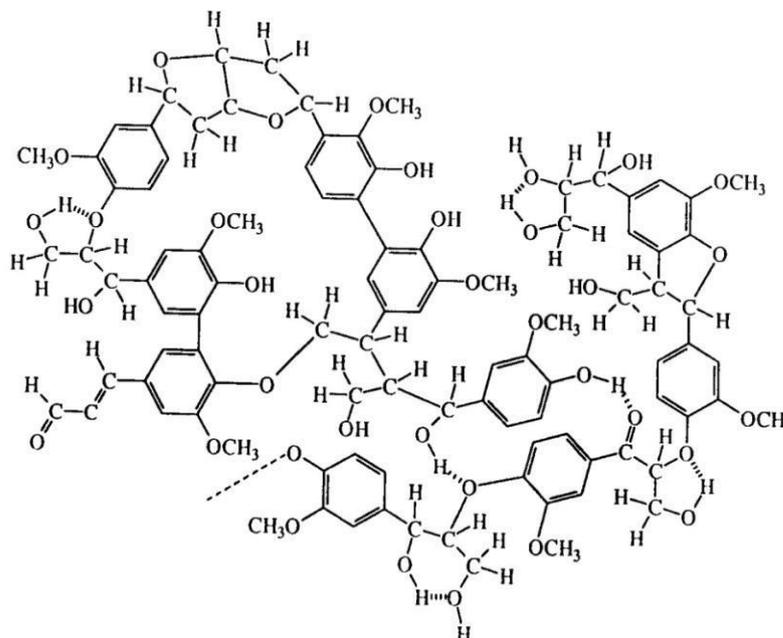


Fonte: Santos (2001).

A natureza aromática da lignina foi aceita apenas na década de 50 quando Lange por intermédio de testes de espectros no ultravioleta confirmou que a madeira possuía anéis aromáticos na sua estrutura. Atualmente, a fórmula estrutural da

lignina é uma macromolécula e está presente na madeira como uma rede polimérica amorfa e tridimensional. A estrutura da lignina pode ser observada na figura 3 (ZANUNCIO; COLODETTE, 2011).

Figura3: Imagem esquemática da lignina.



Fonte: Sousa (2006).

Para o isolamento da lignina podem ser utilizados os processos Kraft e Sulfito. O processo Kraft é o comumente mais utilizado por possuir uma grande versatilidade para o processamento de qualquer matéria lignocelulósica, esse procedimento utiliza as soluções aquosas de hidróxido de sódio (NaOH) e sulfato de sódio (Na₂SO₄) (SANTOS, 2011).

O processo químico Kraft dissolve a lignina, preservando a resistência de suas fibras, obtendo-se uma pasta com 50 a 60% de rendimento. As principais desvantagens são o impacto ambiental que esse processo causa, e também o alto custo no branqueamento do material. Em contrapartida apresenta ciclos mais curtos de cozimento, recuperação economicamente viável dos reagentes e produção de pastas de alto rendimento (SANTOS, 2011).

Já no processo de Sulfito ácido o resíduo é colocado em contato para reagir com uma mistura contendo dióxido de enxofre (SO₂) e em uma base de cálcio, sódio, magnésio ou amônio, com pH levemente ácido e altas temperaturas (125°C a 190°C). Os dois tipos de licor negro gerado são, em seguida, acidificados para

recuperar ambas as ligninas. A maior vantagem dos processos sulfito ácido está no fato de que a pasta que sai do digestor tem alvura entre 50 e 60%, podendo ser utilizada na fabricação de vários tipos de papéis, mesmo na forma não branqueada. No entanto, as desvantagens em relação ao processo Kraft são várias, dentre elas destacam-se o sistema de recuperação dos reagentes (ou tratamento dos efluentes) bastante onerosa e complexa, alto custo dos equipamentos envolvidos (SANTOS, 2011).

A lignina, além de ser usada como fonte de energia na indústria de papel e celulose, possui várias outras aplicações como na produção de agentes dispersantes (tintas, pesticidas e inseticidas), melhorador na viscosidade dos lodos de poços de perfuração de petróleo e como agente de floculação para tratamentos de efluentes (DÍAS, 2014).

A lignina dispõe propriedades relevantes para ser usada como substituinte a cargas inorgânicas, principalmente em materiais poliméricos, proporcionando biodegradabilidade e características termoplásticas, dando maior resistência à oxidação e exposição a altas temperaturas (MIRANDA et al., 2014)

3.3 NANOCELULOSE

A celulose está entre os polímeros naturais mais abundantes e pode ser obtida de diferentes fontes, com diferentes morfologias. Podendo ser encontrada em escalas de nanômetros e milímetros, de acordo com o procedimento utilizado para o seu isolamento e sua aplicação. Algumas fontes são o pó da madeira, o bagaço de cana-de-açúcar, o algodão, entre outras (LAVORATTI, 2015).

A celulose pode ser extraída em nanoestruturas dos materiais lignocelulósicos que abrange a parte cristalina e a amorfa, com pelo menos uma dimensão na escala nanométrica, menor ou igual a 100 nm. Dependendo de seu aspecto e da sua composição cristalina ou amorfa, a literatura fornece três principais classificações para a nanocelulose, sendo esses, celulose nanofibrilada, celulose nanocristalina e celulose bacteriana (LAVAROTTI, 2015).

Para obter a celulose nanofibrilada (CNF) se utiliza uma combinação da oxidação química com o reagente 2, 2, 6, 6-tetramethylpiperidine-1-oxy, seguida de uma desidratação ou apenas pelo método de desintegração mecânica da celulose. A

CNF possui diâmetro de 5 a 60 nm tendo seu comprimento variando em escala micrométrica, também possui regiões amorfas e cristalinas que compõem sua cadeia mais alongada no sentido longitudinal (DAMASIO, 2015).

A celulose bacteriana (NCB) pode ser sintetizada pela bactéria *Gluconacetobacter xylinus*, diferente da celulose vegetal a NCB se apresenta na forma pura, livres dos polímeros como a hemicelulose e lignina, podendo ser moldada em formas tridimensionais durante sua síntese (JOZALA et al., 2011).

A obtenção da celulose nanocristalina (CNC) ocorre pelo método da hidrólise ácida, um processo químico que consiste na hidrólise das regiões amorfas, tendo como largura de 3 a 70 nm e comprimento de 50 a 500nm, apresentando um diâmetro de aproximadamente 50nm e são estruturas altamente cristalinas (MERLINI, 2016).

A nanocelulose é um tema que está recebendo bastante destaque nas últimas décadas, uma vez que esse material possui características únicas, como alta resistência, rigidez elevada, por ser um material biodegradável e por possuir uma grande disponibilidade de matéria-prima. Estas características possibilitam sua exploração em diversos setores. Como na indústria de papel tem-se o papel nanoestruturado, espessantes em alimentos, estabilizantes e texturizantes em embalagens, mais também já está sendo aplicado na indústria farmacêutica e na automotiva (TRAVALINI et al., 2016).

Como uma fonte da nanobiotecnologia e por ser um polímero biodegradável, a nanocelulose está atraindo muitos pesquisadores com interesses no reforço que esse material agrega e essa incorporação tem como principais objetivos a melhoria de propriedades térmicas e mecânicas (MACHADO et al., 2012).

Segundo Santos e Silva (2017) a utilização de estruturas de nanocristais de celulose em filmes auxiliou na melhora das propriedades mecânicas, como o módulo de Young e sua tensão máxima, proporcionando uma melhor maleabilidade ao material, com melhoria das propriedades de barreiras, como a permeabilidade ao vapor de água.

3.4 ÁGAR

O ágar é um biopolímero da classe dos poligalactanos que surge como um material intracelular proveniente de algumas algas vermelhas chamadas de

agarófitas, sendo as mais exploradas mundialmente da ordem das Gracilariales e Gelidiales. Esse composto apresenta em sua principal composição frações de agarose e agarpectina, sendo considerada uma mistura complexa de polissarídeos. A agarose está presente em maior quantidade podendo representar até 70%, a qual é o composto gelificante do ágar e a agarpectina é um polissacarídeo sulfatado com baixo poder de gelificação (SANTOS, 2011).

O ágar é insolúvel em água fria, mas se expande, pois absorve água. Já em água quente (95 a 100 °C), a dissolução é rápida formando assim um gel consistente. Uma vez formado o gel, é preciso aquecer até uma temperatura mais elevada para que ocorra a fusão (ONOFRE, 2014).

Muito utilizado na indústria alimentícia e na indústria cosmética, o ágar é muito empregado no setor alimentício como gelificante proporcionando aos alimentos textura leve e ainda algumas confeitarias utilizam como gordura vegetal (YOSHIMURA, 2006).

Em alimentos de baixo teor de açúcares, o ágar é um ótimo substituto das pectinas, isso se deve ao fato de que a potência gelificante das pectinas se eleva na presença de cálcio ou açúcares no decurso da dissolução (IBERAGAR, 2010).

O ágar também é empregado na indústria de adesivos e tintas, onde é usado como substrato em meios de cultura bacteriológicos. Na indústria médica e farmacêutica é usado na fabricação de supositórios, cápsulas e anticoagulantes. Em qualidade alta ou também chamado de ágar purificado, é utilizado em técnicas de biologia molecular como a eletroforese, imunodifusão e cromatografia em gel (VASCONCELOS; GONÇALVES, 2013).

3.5 PLASTIFICANTES

Os plastificantes são moléculas que possuem baixa massa molar e são adicionados a filmes poliméricos com o objetivo de torna-los mais flexíveis. Entre os mais utilizados estão o sorbitol, glicerol, glutaraldeído, di- e etilenoglicol e o propilenoglicol. Essas moléculas interagem com as cadeias poliméricas por meio de forças intermoleculares. Para serem admitidos como uma boa composição para os polímeros eles devem possuir uma baixa volatilidade, estabilidade à luz e ao calor, possuírem estabilidade nas suas propriedades a baixas temperaturas, possuir baixa toxidez e resistência química à ação de solventes. A teoria da lubricidade também

ajuda a explicar como o plastificante facilita movimentos curtos dos segmentos (SOUZA, 2013).

Com a adição do plastificante ao polímero, as moléculas deste material penetram na fase polimérica, modificando o arranjo conformacional. O mecanismo de plastificação pode ser explicado pelas teorias da lubricidade e do gel. A lubricidade é a resistência à deformação como resultado da fricção molecular, assim os plastificantes atuam como lubrificantes internos, melhorando na movimentação das moléculas. Por outro lado a teoria do gel foi desenvolvida para polímeros amorfos, onde sua possibilidade de deformação é baixa, e quanto maior a cristalinidade do polímero menor a aceitação do plastificante (MADALENO, 2009).

Como uso dos plastificantes têm como objetivo melhorar o processamento e flexibilizar o polímero, é possível que as duas teorias acima sejam úteis. A primeira explica o uso de pequenas quantidades para melhorar o processamento e a segunda o uso de grandes quantidades para alterar as propriedades. Um plastificante muito utilizado é o glicerol. Este foi descoberto em 1779 por Scheele, por meio do aquecimento da mistura de litargírio e azeite de oliva. Hoje o glicerol tem sua estrutura elucidada como 1,2,3 propanotriol (MOTA; PINTO, 2017).

Segundo Follmann (2009), aplicando plastificantes à base de glicerol, os filmes testados apresentaram melhorias nas propriedades mecânicas, agregando maior flexibilidade, menor resistência à tração, e também tornou os biofilmes mais transparentes. E ainda segundo Silva, Silva e Coimbra (2017) dependendo da quantidade de glicerol utilizada, pode influenciar positivamente na solubilidade e na permeabilidade ao vapor de água.

Segundo a literatura, o uso de óleos vegetais como plastificantes de materiais poliméricos também pode agregar melhorias, onde a incorporação de cadeias laterais ao polímero gera um impacto considerável na plasticidade do material e no seu alongamento, além de reduzir o caráter hidrofílico dos filmes e melhorar as propriedades de barreira (MARTINS, 2010).

Entre os óleos vegetais mais comuns, está o óleo de soja, o qual é biodegradável, renovável, abundoso e barato. Composto por muitos ácidos graxos, o óleo de soja pode ser classificado como um triglicerídeo monoinsaturado no grupo dos lipídeos. Os lipídios exprimem efeito de barreira aos vapores de água e boa permeabilidade às substâncias apolares. Sendo assim, utilizar óleo de soja em filmes biodegradáveis, confere maior barreira ao vapor de água, melhora-se a

integridade estrutural dos filmes, reduz a higroscopicidade e também os coeficientes de solubilidade e difusão (BRANDELERO, 2010)

4. MATERIAIS E MÉTODOS

Os experimentos foram realizados com o apoio dos Laboratórios de Engenharia Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná e dos laboratórios de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa.

4.1 MATERIAIS

Lignina comercial (Marasperse N-22), Ágar bacteriológico (Kasvi) e nanocelulose cristalina doada pelo Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, glicerol e óleo de soja foram usados como plastificantes e água destilada como solvente.

4.2 MÉTODOS

4.2.1 Produção dos biofilmes

Os biofilmes foram preparados segundo o método de solução *casting*, que consiste no preparo de uma solução filmogênica, utilizando água destilada como solvente. A produção dos biofilmes foi feita por meio do Planejamento Experimental por Modelo de Mistura binária, utilizando 150 mL de água destilada e 7,5 g de soluto, sendo 1,5 g correspondentes ao glicerol e as 6 g restantes à lignina e ao ágar, e ainda em cada solução acrescentou-se 3 gotas de óleo de soja, equivalente a 0,135 g. Ao todo realizou-se 8 formulações, sendo 4 variando as concentrações de lignina e ágar e mais 4 formulações com as mesmas variações, acrescentando-se 0,09 g de nanocelulose em cada solução. Estes dados podem ser observados na tabela 1.

Tabela 1: Planejamento experimental por modelo de mistura binária para a produção das soluções filmogênica.

Tratamentos	Água Destilada (mL)	Óleo de Soja (g)	Glicerol (g)	Nanocelulose (g)	Lignina Comercial(g)	Ágar (g)
1	150	0,135	1,5	0	3,0	3,0
2	150	0,135	1,5	0	4,0	2,0
3	150	0,135	1,5	0	2,0	4,0
4	150	0,135	1,5	0	5,0	1,0
5	150	0,135	1,5	0,09	3,0	3,0
6	150	0,135	1,5	0,09	4,0	2,0
7	150	0,135	1,5	0,09	2,0	4,0
8	150	0,135	1,5	0,09	5,0	1,0

Na tabela a seguir (2) temos o planejamento em porcentagem em massa de cada componente, sendo que essa porcentagem é em massa seca. Tendo as porcentagens de óleo de soja e glicerol constantes para os tratamentos com ou sem a nanocelulose e as porcentagens de lignina e ágar variando.

Tabela 2: Planejamento experimental por modelo de mistura binária em massa seca.

Tratamentos	Água Destilada (mL)	Óleo de Soja (%)	Glicerol (%)	Nanocelulose (%)	Lignina Comercial (%)	Ágar (%)
1	150	1,76	19,64	0	39,30	39,30
2	150	1,76	19,64	0	52,39	26,20
3	150	1,76	19,64	0	26,20	52,39
4	150	1,76	19,64	0	65,49	13,10
5	150	1,75	19,42	1,17	38,83	38,83
6	150	1,75	19,42	1,17	51,77	25,89
7	150	1,75	19,42	1,17	25,89	51,77
8	150	1,75	19,42	1,17	64,72	12,94

Colocou-se as 8 soluções produzidas em placa de aquecimento à uma temperatura média de 85°C sob agitação constante até a sua completa dissolução (Figura 4), por cerca de 25 minutos. Em seguida, depositaram-se as soluções filmogênicas em formas de silicone (Figura 5) de 18,5 x 18,5 cm até a gelatinização em temperatura ambiente e em seguida colocou-se na estufa para a secagem a uma temperatura média de 45°C ± 5°C por 24h.

Figura 4: Soluções fimogênicas em placa de aquecimento a uma temperatura média de 85°C, para a total dissolução da lignina, ágar e nanocelulose.



Fonte: Autoria própria (2018).

Figura 5: Solução filmogênica depositada em placa de silicone onde permaneceram para a gelatinização e secagem em estufa.



Fonte: Autoria própria (2018).

Na Tabela 3 apresenta cada tratamento realizado em porcentagem em massa de soluto por quantidade de solvente. Desta forma, pode-se utilizar as porcentagens na avaliação das propriedades mecânicas.

Tabela 3: Porcentagem em massa do soluto em solução

Tratamentos	Água Destilada (mL)	Óleo de Soja (%)	Glicerol (%)	Nanocelulose (%)	Lignina Comercial (%)	Ágar (%)
1	150	0,09	1	0	2,0	2,0
2	150	0,09	1	0	2,7	1,3
3	150	0,09	1	0	1,3	2,7
4	150	0,09	1	0	3,3	0,67
5	150	0,09	1	0,06	2,0	2,0
6	150	0,09	1	0,06	2,7	1,3
7	150	0,09	1	0,06	1,3	2,7
8	150	0,09	1	0,06	3,3	0,67

4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

4.3.1 Espessura

Para definir a espessura dos biofilmes utiliza-se duas superfícies principais, onde é medida a distância perpendicular entre elas. Este parâmetro é importante para avaliar a uniformidade do material e para uma comparação entre os diferentes biofilmes. Porém esse controle é difícil de obter em biofilmes produzidos pelo método *casting*, principalmente, pois a espessura está diretamente relacionada com a viscosidade da solução filmogênica, com isso para um melhor resultado é necessário um controle rigoroso da forma de suporte e do nível da estufa (SOBRAL, 2000).

Os biofilmes foram cortados em dez corpos-de-prova medindo-se a parte central de cada um com um micrômetro analógico (Micrômetro Externo com Catraca - 75-100 mm - Leit. 0,001mm – Insize) e realizou-se uma média das espessuras.

4.3.2 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos biofilmes são características indispensáveis a serem analisadas, uma vez que elas indicam se o material está adequado para o uso como embalagem. Desta forma, os filmes precisam ser flexíveis e também resistentes à ruptura e abrasão. Estas propriedades podem ser analisadas por meio de testes de tração, que expressam a resistência do material à deformação por alongamento do material em relação ao seu comprimento original e a tensão máxima que o mesmo suporta até que ocorra o seu rompimento. O ensaio de tração também pode indicar o módulo de elasticidade, o qual se refere à rigidez do filme. Estes dados dependem do tipo de material, da espessura, dimensões do corpo de prova, velocidade do ensaio e distancia entre as garras (MERCÍ; MARIM; MALI, 2015).

Para a determinação das propriedades de tração e deformação dos biofilmes elaborados utilizou-se uma máquina de ensaio universal Shimadzu Autograph AG-I com uma célula de carga de 10 kN do laboratório de propriedades mecânicas do Departamento de Engenharia de Materiais da Universidade Estadual de Ponta Grossa, de acordo com a norma ASTM 882, específica para a verificação da resistência em filmes finos.

Cortou-se 10 amostras de cada formulação em tiras de 10 /1cm, em seguida, reforçou-se as extremidades das tiras com fita adesiva para que não ocorresse deslizamento das amostras entre as garras do equipamento. Na figura 6 pode-se observar um dos ensaios de tração.

Figura 6: Equipamento Shimadzu Autograph AGS-X utilizado para a realização dos testes mecânicos, momento da realização de um teste.



Fonte: Autoria Própria (2018).

4.3.3 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Usa-se a microscopia eletrônica para analisar a estrutura global de diferentes materiais, onde a mais empregada para visualizar a microestrutura, quando se trata de filmes biodegradáveis, é a Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Entretanto, se o filme é diretamente submetido ao feixe de luz será degradado. Por isso, para avaliar a compatibilidade entre os constituintes do biopolímero, as superfícies dos filmes e suas seções transversais foram fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro e observada no microscópio eletrônico de varredura, o qual concede o reconhecimento da inserção dos materiais formando uma estrutura homogênea, e se ocorrer à disjunção destes materiais pode-se observar uma estrutura heterogênea (FORATO, 2000).

Nesta análise, os corpos de prova foram cortados em tamanhos de aproximadamente 0,5 cm X 0,5 cm e em seguida recobertos com uma fina camada de ouro utilizando um aparelho metalizador da marca Quorum (Figura 7). Posteriormente, estrutura dos biofilmes foi observada através da Microscopia Eletrônica Módulo Varredura, por meio do equipamento da marca Tescan e modelo Mira3, com uma alta voltagem da potência do feixe de elétrons de 10 kV e distancia de 10 mm para a obtenção das micrografias. Desta forma, obteve-se as imagens das superfícies dos biofilmes em uma magnitude de 500 vezes.

Figura 7: Metalizador da marca Quarum



Fonte: Autoria própria (2018).

5. RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 ESPESSURA

Essa propriedade mesmo sendo difícil seu controle no processo *casting* é de extrema importância, pois influencia nas propriedades mecânicas e de barreira. Na tabela 4 a seguir são apresentadas as espessuras médias dos biofilmes elaborados com lignina, ágar, glicerol e nanocelulose.

Tabela 4: Espessura média dos biofilmes. Cada amostra ainda contém 1,5g de ágar e 0,135g de óleo de soja.

Tratamentos	Espessura média (mm)
Tipo 1 (3 g de lignina, 3 g de ágar)	0,290
Tipo 2 (4 g de lignina, 2 g de ágar)	0,128
Tipo 3 (2 g de lignina, 4 g de ágar)	0,390
Tipo 4 (5 g de lignina, 1 g de ágar)	0,160
Tipo 5 (3 g de lignina, 3 g de ágar, 0,09 de nanocelulose)	0,223
Tipo 6 (4 g de lignina, 2 g de ágar, 0,09 de nanocelulose)	0,165
Tipo 7 (2 g de lignina, 4 g de ágar, 0,09 de nanocelulose)	0,371
Tipo 8 (5 g de lignina, 1 g de ágar, 0,09 de nanocelulose)	0,183

A espessura dos filmes produzidos com a nanocelulose para os filmes sem a nanocelulose não teve variação significativa. Já os bifilmes com uma quantidade maior de ágar que é uma proteína, teve um alto acréscimo, isso pode ter ocorrido pela má homogeneização da mistura, pois soluções onde apresentam maior porcentagem de proteína torna-se mais viscosas ou seja maior dificuldade no espalhamento na placa de silicone. Esse fenômeno do aumento de espessura

também foi analisado por Silva et al., (2014) onde analisou a espessura de filmes com ágar-ágar e colágeno bovino.

5.2 PROPRIEDADES MECÂNICAS

As propriedades mecânicas importantes a serem avaliadas em biofilmes são o módulo de elasticidade (módulo de Young) onde representa a rigidez do material quando esse é submetido a uma tensão externa, como a resistência a tração, que é a resistência máxima que o material suporta até sua ruptura e ainda a deformação total que é a capacidade de esticar (MERCÍ; MARIM; MALI, 2015).

Tabela 5: Médias (\pm desvio padrão) das análises de propriedades mecânicas das diferentes formulações.

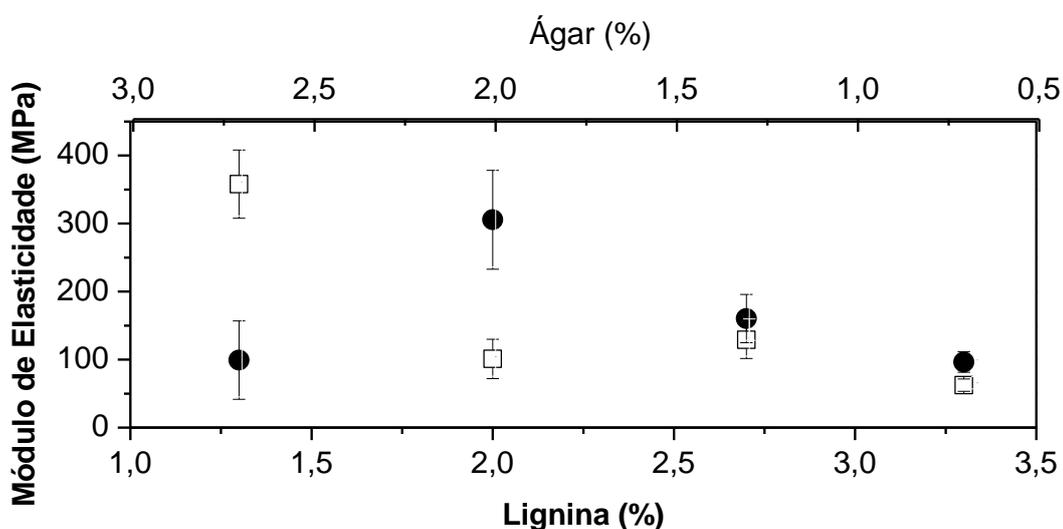
Tratamentos	E (MPa)	σ max (MPa)	σ rup (MPa)	σ esc (MPa)	E (%)	Eg (J)	EgT (J)
1	101,02 \pm 29	11,32 \pm 2,6	11,22 \pm 2,6	2,97 \pm 0,7	49,56 \pm 14,8	0,47 \pm 0,1	0,006 \pm 0,001
2	129,07 \pm 27	5,59 \pm 2,1	6,0 \pm 2,0	2,15 \pm 0,50	24,40 \pm 10,6	0,07 \pm 0,05	0,001 \pm 0,0004
3	357,96 \pm 50	13,44 \pm 3,8	13,21 \pm 4,4	5,37 \pm 0,71	37,44 \pm 15,7	0,76 \pm 0,39	0,009 \pm 0,002
4	62,38 \pm 9	3,94 \pm 0,6	3,85 \pm 0,2	1,22 \pm 0,18	46,0 \pm 7,2	0,07 \pm 0,03	0,001 \pm 0,0003
5	305,59 \pm 72	17,08 \pm 3,8	16,96 \pm 3,8	5,17 \pm 0,42	40,29 \pm 11,1	0,52 \pm 0,21	0,005 \pm 0,0025
6	160,39 \pm 35	10,95 \pm 2,7	11,31 \pm 1,9	2,88 \pm 0,43	44,91 \pm 13,8	0,27 \pm 0,13	0,0028 \pm 0,001
7	99,27 \pm 57	6,53 \pm 2,0	6,25 \pm 2,3	2,03 \pm 0,87	37,95 \pm 14,0	0,30 \pm 0,12	0,008 \pm 0,01
8	96,36 \pm 15	5,44 \pm 0,9	5,43 \pm 0,80	1,66 \pm 0,23	35,26 \pm 6,7	0,12 \pm 0,04	0,0014 \pm 0,0003

•: E (Módulo de Young - MPa); σ max (tensão máxima - MPa); σ rup (tensão de ruptura - MPa); σ esc (tensão de escoamento - Mpa); ϵ (Deformação - %); Eg (energia de tenacidade - J); EgT (energia de resiliência - J).

Na figura 8 pode-se observar a representação do módulo de elasticidade, em relação à lignina e ao ágar, este que está relacionado à rigidez do material tem o mesmo comportamento gráfico que a resistência à tração, a tensão de escoamento e ainda a tensão de ruptura, pois todas estão relacionadas à máxima tensão que o material suporta antes de sua ruptura. Essas tensões também estão relacionadas à miscibilidade das composições de ágar e lignina, pois isso relaciona se a

nanocelulose acrescentada está presente em toda a solução do biofilme, ou se encontra mais concentrada em alguma região. Pelas análises enquanto realizou-se a preparação dos filmes pode-se observar que o ágar e a lignina apresentaram apenas uma fase, mas para uma conclusão mais profunda necessitaria realizar outras análises.

Figura 8: Representação do Módulo de Young em comparação com a quantidade de lignina e ágar na amostra.



●: Representação do Módulo de Young em filmes de lignina e ágar com adição (●) e sem adição (□) de nanocelulose. As barras em cada ponto do gráfico representam o desvio padrão da média.

Nesse estudo pode-se observar que dependendo da composição utilizada na produção do biofilme obtiveram-se resultados diferentes para o módulo de Elasticidade.

Na composição de 1,3% de lignina e 2,7% de ágar e adição de 0,06% de nanocelulose, obteve-se um decréscimo de aproximadamente 73% no módulo de elasticidade (módulo de Young) do biofilme em comparação a composição sem nanocelulose. Para Zanon (2016), que realizou seu estudo com a adição da nanocelulose em filmes a base de amido da banana verde, as propriedades mecânicas estão diretamente ligadas às ligações intermoleculares ocorrentes nos filmes com isso o decréscimo no Módulo de Young pode ter ocorrido devido às

interações entre o filme e as nanofibrilas, ao invés de interações por ponte de hidrogênio entre as nanofibrilas.

Já na composição onde às amostras tem 2% de cada componente (ágar e lignina), obteve-se aproximadamente 67% de aumento no módulo de elasticidade, observando-se uma rigidez considerável ao biofilme. Segundo Machado (2011), os nanocristais de celulose apresentam formação de cristais individuais de alta pureza, sendo uma estrutura bem ordenada podendo aumentar a rigidez do material a qual é incorporado.

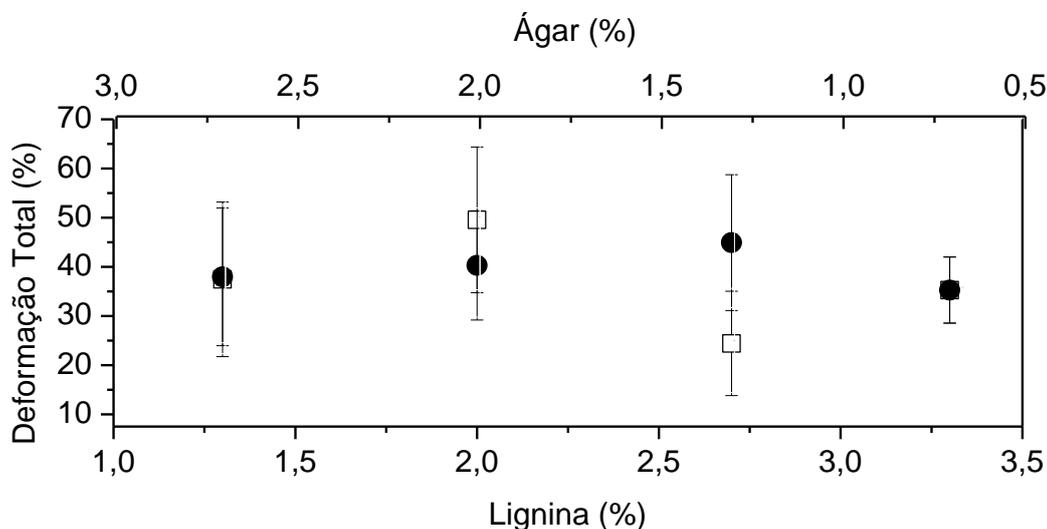
Por outro lado às composições com 3,3% de lignina e 0,67% de ágar e ainda a com 2,7% de lignina e 1,3% de ágar não apresentaram diferenças significativas na composição sem ou com nanocelulose. Isso pode ser devido à porcentagem de nanocelulose incorporada na amostra não ter sido significativa para as porcentagens de lignina e ágar utilizados.

E ainda como a produção do biofilme se caracterizou na utilização de lignina e o ágar com ou sem nanocelulose, em comparação com outros autores que elaboraram filmes a base de amido o módulo de elasticidade foi relativamente mais elevados.

Pois segundo Machado et al (2014) para biofilmes contendo 3,6 e 4,5% de amido e ainda 0,18 e 0,30% de nanocelulose obteve-se módulo de Young de 26,71 MPa e 34,19 Mpa respectivamente. Com isso comprova que biofilmes a base de lignina e ágar e nanocelulose obtiveram um bom resultado, pois nas amostras analisadas tivemos uma média acima de 100 Mpa para o módulo de elasticidade. E ainda no mesmo estudo utilizando o amido, os autores obtiveram valores maiores para a deformação onde a média foi de 64 %. Já no estudo elaborado com lignina e ágar esse valor foi 45% obtendo assim uma menor deformação total do material.

Em seguida a representação gráfica da deformação total (%) para ágar e lignina com e sem nanocelulose, esta que define o alongamento que o biofilme sofre em relação ao original.

Figura 9: Representação da deformação total (%) em comparação com a quantidade em porcentagem de lignina e ágar na amostra.



●: Filmes de lignina e ágar com adição (●) e sem adição (□) de nanocelulose. As barras em cada ponto do gráfico representam o desvio padrão da média.

Observou-se que em relação à deformação não obteve grandes diferenças nas amostras com ou sem nanocelulose.

Em relação à amostra contendo as mesmas quantidades de lignina e ágar (2%) e nanocelulose (0,06%) incorporada, observou-se uma diminuição de 20% na deformação, isso pode ter ocorrido pelo aumento na rigidez causada pelas nanofibras. Machado et al (2014) relata tendência semelhante ao deste estudo, quando formularam filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca e glicerol incorporado com nanocelulose obtida de fibras de coco. A deformação diminuiu nas três amostras contendo nanocelulose. Também segundo Martins (2017) que produziu biofilmes de fécula de mandioca com nanocelulose extraída de resíduo da pupunha obteve uma redução de 78% na deformação na amostra contendo 0,12% de nanocelulose.

Ainda observou-se que na amostra 2,7% de lignina e 1,3% de ágar com 0,06% de nanocelulose obteve-se uma deformação de 44,4% a mais que a deformação sem nanocelulose, mesmo a lignina e a nanocelulose sendo dois materiais que possuem propriedades para aderir rigidez ao material incorporado

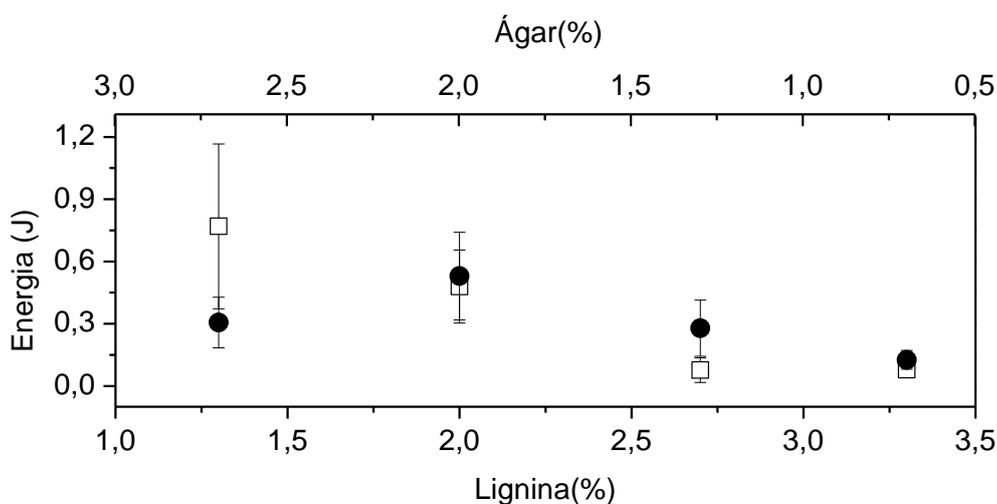
pode-se observar uma grande deformação e ainda um bom percentual de módulo de young.

5.2.1 Energia

Os parâmetros de energia analisados foram a tenacidade, essa que é referente a energia acumulada até que o material se rompa e a resiliência que é a energia acumulada até o limite do regime elástico.

Na figura 10 temos a representação gráfica da tenacidade, que possui graficamente o mesmo comportamento que a resiliência por ser energias acumuladas pelo material até o momento da ruptura.

Figura 10: Representação da energia (J) em comparação com a quantidade de lignina e ágar na amostra.



●: Filmes de lignina e ágar com adição (●) e sem adição (□) de nanocelulose. As barras em cada ponto do gráfico representam o desvio padrão da média.

Em grande maioria as amostras que possuem nanocelulose apresentam um pequeno acréscimo nessa energia acumulada, relaciona-se esse comportamento a maior rigidez que esse material aderiu ao biofilme, pois ainda são as amostras que possuem maiores valores de lignina.

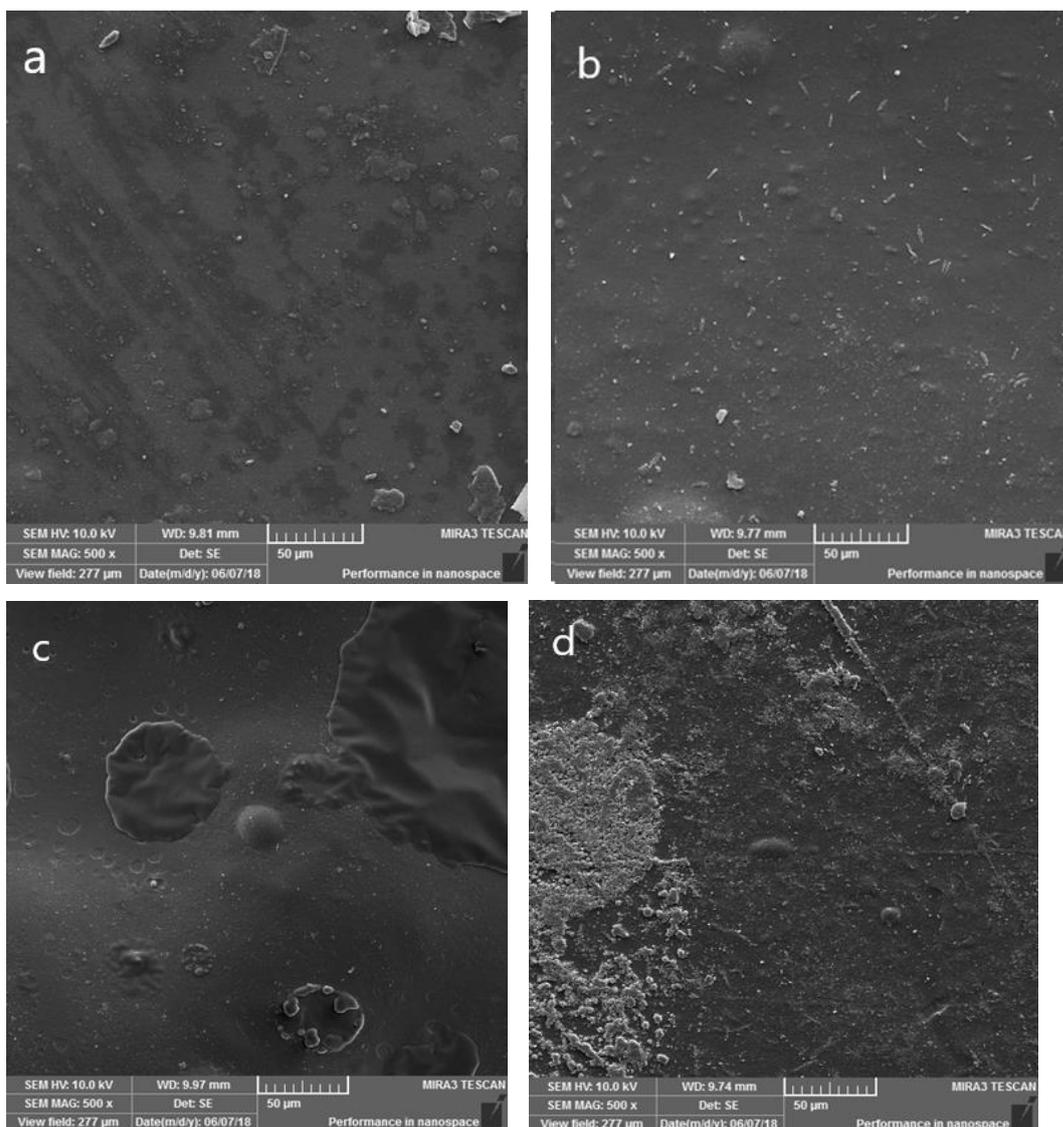
Na amostra com uma maior porcentagem de ágar e sem a presença da nanocelulose observa-se o maior valor de energia, isso pode ser explicado pelo fato

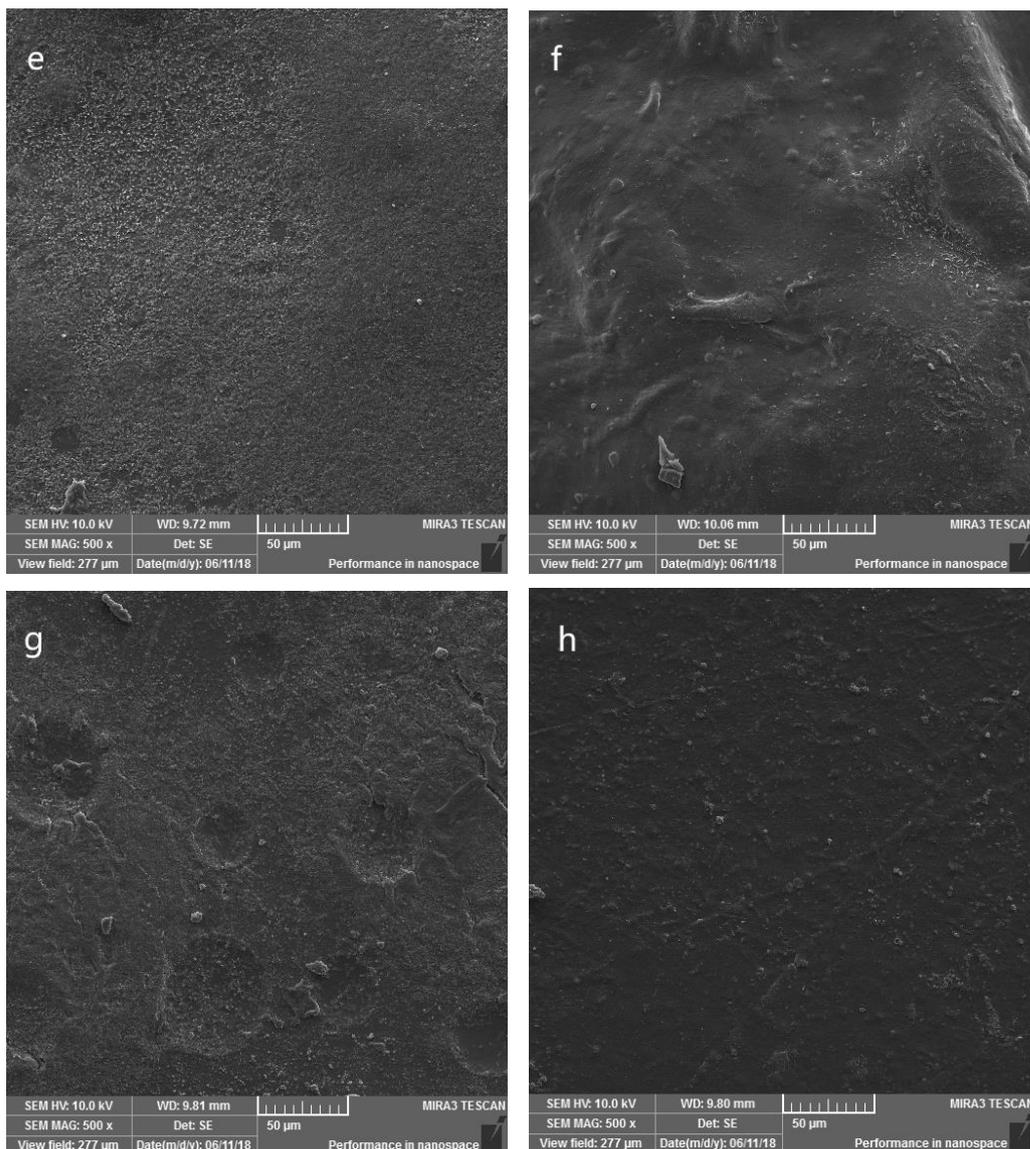
do ágar quando possui uma maior porcentagem em massa torna-se mais resistente. Em seu estudo Freitas (2016) relata resultados semelhantes quando utilizou diferentes porcentagens de ágar na composição de filmes.

5.3 ANALISE ESTRUTURAL DOS FILMES POR MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

No teste da microscopia eletrônica de varredura é onde se analisa a morfologia dos filmes na superfície, se eles apresentam estrutura homogênea, rupturas e falha, na figura 11 a seguir observa-se as estruturas dos biofilmes.

Figura 11: micrografia das estruturas dos filmes poliméricos por imagens de microscopia Eletrônica de Varredura, MEV 500x.





Fonte: MEV 500x. (2018).

Amostras b, d, f e h contém nanocelulose 0,06%.

a e b: 2% de lignina e 2% ágar; c e d: 2,7% de lignina e 1,3% ágar; e e f: 1,3% de lignina e 2,7% de ágar; g e h: 3,3% de lignina e 0,67% de ágar.

Na figura 11 é possível visualizar a superfícies de filmes incorporados ou não com nanocelulose e perceber a diferença entre eles. Os que possuem a incorporação de nanocelulose apresentam uma superfície mais rugosa, mesmo que essa rugosidade não seja perceptiva a olho nu.

A rugosidade é percebida devido à orientação diversa dessas nanopartículas presentes nos biofilmes. Ainda é possível analisar que elas se dispersam em diferentes tamanhos na matriz polimérica, onde a dispersão dos nanocristais não foi homogênea, apresentando aglomerados (figura 11 d).

Na figura 11c notam-se algumas bolhas que podem ter surgido no momento da preparação da amostra ou na secagem, apresentando uma maior porosidade ao material.

Segundo Martins (2017) que produziu biofilmes a base de amido e incorporou nanocelulose, também relatou maior rugosidade em filmes com nanocelulose. Observa-se ainda que nas amostras (figura 11 a; b) temos uma melhor formação na matriz filmogênica, sendo assim uma blenda polimérica mais coesa, não apresentando partes quebradiças. Em relação às amostras (figura 11 c; d), mesmo apresentando bolhas ou ainda uma maior parte com rugosidade, a base do substrato também se apresenta coesa sem rachaduras, mas observa-se uma maior porosidade.

6. CONCLUSÃO

Nestas condições, conclui-se que filmes elaborados a base de 2% de ágar, 2% de lignina e 0,06% de nanocelulose, apresentou melhores resultados. Em um aspecto geral, os biofilmes apresentaram características interessantes a serem observadas. Onde que a lignina, por meio de suas propriedades naturais, mostrou uma boa miscibilidade com os outros componentes e apresentou uma melhora na resistência mecânica, o ágar com sua propriedade gelatificante auxiliou nas propriedades físicas, conferindo maior elasticidade. Ainda deve-se ressaltar a presença do óleo de soja, onde mesmo em pequena quantidade, mostrou-se favorável para a diminuição da umidade e ainda na maleabilidade. Com o uso da nanocelulose, observou-se resultados favoráveis em relação às propriedades mecânicas dos filmes, onde observou-se uma melhora no módulo de Young e na deformação total.

Ressaltamos a importância do uso de embalagens biodegradáveis, podemos perceber através dessa pesquisa, que os biofilmes a base de lignina, ágar, nanocelulose são viáveis para o uso como embalagem. Para dar continuidade a este estudo, pode-se realizar novas formulações com diferentes quantidades de nanocelulose.

REFERÊNCIAS

- ALESSIO, P.; et al. Fabricação de filmes ultrafinos de lignina de bagaço de cana-de-açúcar via evaporação térmica a vácuo. **Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo**, v. 27, n.4, p. 169-174, 2008.
- ARRUDA, P. V.; RODRIGUES, R.C; FELIPE, M.G. Glicerol: um subproduto com grande capacidade industrial e metabólica. **Revista Analytica**, n.26, p. 56-62, 2006.
- BRAGA, L. R.; PERES, L. **Novas tendências em embalagens para alimentos: revisão**. B.CEEPPA, Curitiba, v.28,n.1,p. 69-84, jan./jun. 2010.
- BRANDELERO, R. P. H. **Filmes biodegradáveis de amido e poli(butileno adipato co-tereftalato) (pbat) adicionados de surfatante e óleo de soja**. 2010. 158f. Tese (Doutorado em Ciência de Alimentos) – Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2010.
- BUCCI, D. Z. **Avaliação de embalagens de PHB para alimentos**. 2003. Dissertação (Mestrado) – Engenharia de Produção, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.
- CARMO, K. P.; PAIVA, J. M. F. Filmes biodegradáveis de Amido e composições com outros materiais. **Revista de Virtual Química**, vol. 7, n. 6, 2015.
- DAMASIO, R. A. P. **Caracterização e aplicações de celuloses nanofibrilada (CNF) e nanocristalina (CNC)**. 2015. Dissertação (Pós-Graduação) – Universidade Federal de Viçosa, Minas Gerais, 2015.
- DÍAS, L. M. S. **Síntese e Caracterização de Adesivos de Lignina Kraft de Eucalipto**. 2014. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Lavras, Minas Gerais, 2014.
- FENGEL, D., WEGENER, G. **Wood, chemistry, ultrastructure, reactions**. New York : Waster & Grugter, p. 613, 1984.
- FIB - REVISTA FOOD INGREDIENTS BRASIL, n. 38, 2016. **A desidratação na conservação dos alimentos**. Disponível em: < http://revista-fi.com.br/upload_arquivos/201607/2016070041261001469734800.pdf >. Acesso em: 25 jun. 2018.
- FOLLMANN, H. D. M.; **Utilização de derivados da glicerina na produção de plastificantes**. 2009. Dissertação (Pós graduação em Química, do departamento de Química) – Universidade Federal do Paraná, 2009.
- FONSECA, S. F. **Utilização de Embalagens Comestíveis na Indústria de Alimentos**. Curso de Bacharelado em Química de Alimentos, 2009, Pelotas, Universidade Federal de Pelotas.
- FRAGMAQ. **Descubra a quantidade de lixo produzido no Brasil e a porcentagem do que é reciclado**, 2018. Disponível em:<<https://www.agmaq.com.br/blog/descubra-quantidade-de-lixo-produzido-no-brasil-e-porcentagem-do-que-e-reciclado/>>. Acesso em: 23 mai 2018.

FREITAS, S. B. SANTOS, B.S.; Novos filmes biodegradáveis para uso como veiculadores de fármacos. **XXIII CONIC VII CONITI IVENIC**, 2016. Pernambuco: UEPE. 2016.

IBERAGAR. Agar-Agar PODEROSO ESPESSANTE E GELIFICANTE NATURAL. **Food Ingredients Brasil**, São Paulo, v. 14, n. , p.49-50, nov. 2010. Disponível em:<<http://www.revista-fi.com/materias/146.pdf>>. Acesso em: 22 mai. 2018.

JOZALA, A. F.; et al. **Produção de celulose bacteriana: Uma nova tendência**. Universidade de São Paulo, Faculdade de Ciências Farmacêuticas, São Paulo, 2011.

LAURINDO, J. B.; PELEG, M. Mechanical measurements in puffed Rice. **Journal of Texture Studies**, Florianópolis, v.38, p.619-634, fev. 2007.

LAVORATTI, A. **Desenvolvimento e caracterização de compósitos poliméricos polyester/nanocelulose**. 2015. Dissertação (Mestrado) – Universidade de Caxias do Sul, Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Processos e Tecnologias, Caxias do Sul, 2015.

LOBATO, A. C. N. **Desenvolvimento e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de fécula do cará (*Dioscorea trifida* L. f.) em diferentes períodos de fermentação**. 2017. Dissertação (Mestrado) - Instituto Nacional de Pesquisas da Amazônia, Ciências Agrárias, Manaus, 2017.

MACHADO, B. A. S.; et al. Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate com aditivo antioxidante. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 42, n. 11, 2012. Disponível em: <<http://www.scielo.br>> Acesso em 14 de setembro 2016.

MACHADO, B. A. S.; et al. Obtenção de nanocelulose da fibra de coco verde e incorporação em filmes biodegradáveis de amido plastificados com glicerol. **Química nova**, v.37, n. 8, p. 1275-1282, 2014. Disponível em:< <http://quimicanova.sbq.org.br> > Acesso em 16 de setembro 2016.

MACHADO, B. A. S. **Desenvolvimento e caracterização de filmes flexíveis de amido de mandioca com nanocelulose de coco**. 2011. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal da Bahia, Faculdade de Farmácia, Salvador, 2011.

MADALENO, E. et al. - Estudo do uso de plastificantes de fontes renovável em composições de PVC, **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, vol. 19, nº 4, p. 263-270, 2009.

MARTINS, G. H.; CLETO, M. G. **Mapeamento do fluxo de valor e a análise do valor agregado: Um estudo de caso no setor de embalagens de papel no Brasil**. 2017. Conhecimento Interativo, São José dos Pinhais, PR, v. 10, n. 1, p. 59-83, jan./jun. 2016.

MARTINS, M. P. **Desenvolvimento e caracterização de filme de fécula de mandioca (*Manihot esculenta*) reforçado com nanocelulose extraída de resíduo**

de pupunha (*Bactris gasipaes Kunth*). 2017. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2017.

MERCI, A. MARIM, R. G. MALI, S. Microestrutura e propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis com a incorporação de fibras vegetais. **V simpósio de bioquímica e biotecnologia.** Universidade Estadual de Londrina, Londrina, 2015.

MERLINI, A. **Avaliação das condições de hidrólise ácida na obtenção de nanocristais de celulose de *Pinus Taeda*.** 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2016.

MESTRINER, F. **A embalagem hoje e seus novos desafios,** 2015. Disponível em:< <http://www.designbrasil.org.br/entre-aspas/a-embalagem-hoje-e-seus-novos-desafios/>>. Acesso em: 13 de set. 2016.

MIRANDA, C. S. et al. Caracterização química do efeito da lignina extraída da fibra de piaçava nos filmes de amidos de mandioca e milho. **Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais.** Universidade Federal da Bahia, Pós-Graduação em Engenharia Química, Cuiabá, 2014.

MONTEIRO, M. K. S. **Obtenção e caracterização de bionanocompósitos de fécula de mandioca e argila bentonita organofilizada por mistura de tensoativos.** 2017. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Engenharia Química, Natal, 2017.

MOTA, C. J. A; PINTO, B. P. Transformações do glicerol para inovações na indústria química. *Revista Virtual de Química*, vol 9, nº01, p 135-149, dez. 2016.

ONOFRE, N. A. **Desenvolvimento e caracterização de filmes poliméricos a partir de ágar, agarose e kefirana com incorporação de nanopartículas de prata.** 2014. Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Pernambuco, Engenharia Biomédica, Recife, 2014.

PEREIRA, A. L. S.; et al. Extração e caracterização de nanocelulose de fibras do pseudocaule da bananeira. **Congresso norte-nordestino de pesquisa e inovação,** 5., 2010, Maceió. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia, 2010.

PETRIKOSKI, A. P. **Elaboração de biofilmes de fécula de mandioca e avaliação do seu uso na imobilização de caulinita intercalada com ureia.** 2013. 129 f. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Pato Branco, Paraná, 2013.

QUEVEDO, R. T. **Polímeros,** 2016. Disponível em: <<https://www.infoescola.com/quimica/polimeros/>>. Acesso em: 20 de mai. 2018.

ROCHA, A. C. S.; et al. **Avaliação do efeito da adição de nanopartículas de carbono nas propriedades da matriz de PLA visando a aplicação em embalagens poliméricas.** Encontro Técnico de Materiais e Química, Rio de Janeiro, 2017.

ROCHA, G. O. et al. Filmes compostos biodegradáveis a base de amido de mandioca e proteína de soja. **Polímeros**. 2014, vol.24, n.5, pp.587-595. Epub Sep 22, 2014. ISSN 0104-1428.

RODOLFO, A.; et al. Tecnologia do PVC. **Braskem**. São Paulo, 2ª edição. 2002.

ROMA, A. S. **Embalagens ativas e inteligentes: As novas aliadas da indústria europeia**, 2009. Disponível em:< <http://www.plastico.com.br/embalagens-ativas-e-inteligentes-as-novas-aliadas-da-industria-alimenticia-europeia/>>. Acesso em: 14 de set. 2016.

SALIBA, E. O. S. et al. Ligninas - Métodos de obtenção e caracterização química. **Ciência Rural**, Santa Maria, v.31, n.5, p.917-928, 2001.

SANTOS, D. I. **Influência dos teores de lignina, holocelulose e extrativos na densidade básica e contratação da madeira e nos rendimentos e densidade do carvão vegetal de cinco espécies lenhosas do cerrado**. 2008. Dissertação (Mestrado em ciências florestais departamento de engenharia florestal) – Universidade de Brasília, Brasília, 2008.

SANTOS, H. F. Análise conformacional de modelos de lignina. **Química Nova**, São Paulo, v. 24, n. 4, Jul./ Ago. 2001.

SANTOS, J. P. **Avaliação do teor e análise qualitativa do ágar das espécies gelidiella acerosa (forsskål) feldmann and g. Hamel (gelidiales, rhodophyta) e gracilaria domingensis (kützing) sonder ex dickie em costões rochosos dos municípios de ilhéus e uruçuca**. 2011. Dissertação (Pós-graduação em Biotecnologia) – Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, BA, 2011.

SANTOS, M. F. R. F. **Elaboração do Technology Roadmap para biorrefinaria de produtos da lignina no Brasil**. 2011. Tese (Doutorado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2011.

SANTOS, J. V. I.; SILVA, V. N. T. **Aplicação de nanocristais de celulose de fibra vegetal no desenvolvimento de bioplásticos**. VII Congresso Brasileiro de Engenharia de Produção, Ponta Grossa, 2017.

SILVA, F. S. **Obtenção de fibra de carbono a partir de lignina do bagaço de cana-de açúcar**. 2014. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, Rio de Janeiro, 2014.

SILVA, A. P. A.; SILVA, M. A. M. Aplicação da Tecnologia dos Alimentos na Preservação do Meio Ambiente. **Cadernos UniFoa**. Volta Redonda, v. 8, n. 1, p.11-19, 2013.

SILVA, et al., Produção de filmes poliméricos baseados em ágar visando a produção de substitutos de pele. **XXIV Congresso Brasileiro de Engenharia Biomédica**. CBEB, p. 2057-2060. 2014.

SILVA, J. K.; SILVA, J. S.; COIMBRA, C.G.O. **Filmes Comestíveis à Base de Celulose Bacteriana e Glicerol**. Artigo TCC, 2017. Disponível em: <<http://repositorio.asc.es.edu.br/bitstream>> Asseso em : 22 de maio de 2018.

SOARES, N. F. F.; et al. Novos desenvolvimentos e aplicações em embalagens de alimentos. **Revista Ceres**. Viçosa, v.56, n.4, p.370-378, jul/ago. 2009.

SOBRAL, P. J. A. Propriedades funcionais de biofilmes de gelatina em função da espessura. **Ciência & Engenharia**, Uberlândia, v. 8, n.1, p.60-67, mar.1999.

SOBRAL, P. J. A.; Influencia da espessura de biofilmes feitos a base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. Pesquisa Agropecuária Brasileira, Brasília, v.35, n.6, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, C. S. **Derivatização química e caracterização de uma lignina do bagaço da cana de açúcar**. 2006. Dissertação (Mestrado) – Universidade Federal de Uberlândia, Programa de Pós-Graduação em Química, Minas Gerais, 2006.

TEIXEIRA, E. M. **Utilização de amido de mandioca na preparação de novos materiais termoplásticos**. 2007. Tese (Doutorado) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2007.

TRAVALINI, Ana, P.; et al. Nanocelulose de elevada cristalinidade extraída da fibra do bagaço de mandioca. **O Papel**, Artigo técnico, n. 1, pp. 73 – 80. Jan. 2016. Disponível em: <<http://www.revistaopapel.org>> Acesso em: 12 set. 2016.

VASCONCELOS, M. F.; GONÇALVES, A. A. Macroalgas e seus usos – alternativas para as indústrias brasileiras. **Revista Verde**, Mossoró-RN, v 8. n. 5, p.125-140, edição especial dezembro 2013.

VIEGAS, L. **Os perigos dos conservantes nos alimentos**, 2015. Disponível em:< <http://www.namu.com.br/materias/os-perigos-dos-conservantes-nos-alimentos/>>. Acesso em: 14 de set. 2016.

YOSHIMURA, C. Y. **Avaliação do potencial de cultivo e produção de ágar de *Gracilaria domingensis* e de *Gracilaria caudata* (Rhodophyta, Gracilariales) na Enseada de Armação do Itapocoroy (Penha, Santa Catarina)**. 2006. Tese (Doutorado) – Universidade de São Paulo, Instituto de Biociências, São Paulo, 2006.

WOLF, K. L. **Propriedades físico-químicas e mecânicas de biofilmes elaborados a partir de fibra e pó de colágeno**. 2007. 103 f. Tese (Mestrado) - Curso de Engenharia de Alimentos, Universidade Estadual Paulista, 2007.

ZANON, C. D. **Produção de nanocompósitos: obtenção de nanofibras de celulose de folhas de bananeira via oxidação catalítica**. 2016. Dissertação (Mestrado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia de Alimentos, Campinas, 2016.

ZANUNCIO, A. J. V; COLODETTE, J. L. Teores de lignina e ácidos urônicos na madeira e polpa celulósica de eucalipto. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v. 35, n. 2, p. 341-347, 2011. Disponível em : < <http://www.scielo.br> > Acesso em: 29 agosto 2016.

