

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

NATÁLIA SOARES PRADO

**ESTUDO DA RETICULAÇÃO DE BLENDS DE GOMA DE
LINHAÇA/ÁGAR UTILIZANDO NANOCRISTAIOS DE CELULOSE
COMO REFORÇO.**

UBERLÂNDIA, MG
2017

NATÁLIA SOARES PRADO

**ESTUDO DA RETICULAÇÃO DE BLENDS DE GOMA DE
LINHAÇA/ÁGAR UTILIZANDO NANOCRISTAIOS DE CELULOSE
COMO REFORÇO.**

Área de Concentração: Físico-Química de Macromoléculas e Colóides
Orientadora: Prof.^a Dr.^a Harumi Otaguro

Dissertação de Mestrado apresentado ao Programa de Pós-Graduação em Química, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Química.

UBERLÂNDIA, MG
2017

Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema de Bibliotecas da UFU, MG, Brasil.

P896e Prado, Natália Soares, 1990-
2017 Estudo da reticulação de blendas de goma de linhaça/ágar utilizando
nanocristais de celulose como reforço / Natália Soares Prado. - 2017.
107 f. : il.

Orientadora: Harumi Otaguro.
Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Uberlândia,
Programa de Pós-Graduação em Química.
Inclui bibliografia.

1. Química - Teses. 2. Nanocristais de celulose - Teses. 3.
Biopolímeros - Teses. 4. - Teses. I. Otaguro, Harumi, . II. Universidade
Federal de Uberlândia. Programa de Pós-Graduação em Química. III.
Título.



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE UBERLÂNDIA
INSTITUTO DE QUÍMICA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA



Ata da defesa de DISSERTAÇÃO DE MESTRADO junto ao Programa de Pós-Graduação em Química, do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia
DEFESA DE DISSERTAÇÃO DE MESTRADO ACADÊMICO, NÚMERO 254/PPQUI.

DATA: 21/02/2017

DISCENTE: Natália Soares Prado

MATRÍCULA: 11512QMI012

TÍTULO DO TRABALHO: Estudo da reticulação de blendas de goma de linhaça/ágar utilizando nanocristais de celulose como reforço.

ÁREA DE CONCENTRAÇÃO: Química

LINHA DE PESQUISA: Físico-Química de Macromoléculas e Colóides

PROJETO DE PESQUISA DE VINCULAÇÃO: Estudo e caracterização de matrizes e/ou blendas poliméricas oriundas de polímeros de fonte renovável e não renovável e suas aplicações.

Às quatorze horas do dia vinte e um de fevereiro do ano dois mil e dezessete, no Auditório C, Bloco 50, no Campus Santa Mônica, reuniu-se a Banca Examinadora composta pelos Professores Doutores Maria José Alves de Oliveira, do Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, Rosana Maria Nascimento de Assunção e Harumi Otaguro, da Universidade Federal de Uberlândia, professor(a) orientador(a) e presidente da mesa. Iniciando os trabalhos, o(a) presidente da mesa apresentou o(a) candidato(a) e a Banca Examinadora, agradeceu a presença do público e discorreu sobre as normas e critérios para a realização desta sessão, baseadas na Norma Interna nº 03/2013/PPQUI. Em seguida, o(a) presidente da mesa concedeu a palavra ao(à) candidato(a) para a exposição do seu trabalho e, em sequência, aos examinadores, em ordem sucessiva, para arguir o(a) apresentador(a). A duração da apresentação e o tempo de arguição e resposta deram-se conforme as normas do Programa. Ultimada a arguição, desenvolvida dentro dos termos regimentais, a Banca, em sessão secreta, atribuiu os conceitos finais e Aprovou o(a) candidato(a). Por sugestão da Banca Examinadora, o título do trabalho será manti do.

Esta defesa de Dissertação de Mestrado Acadêmico é parte dos requisitos necessários à obtenção do título de Mestre. O competente diploma será expedido após cumprimento do estabelecido nas normas do Programa, legislação e regulamentação internas da UFU. As correções observadas pelos examinadores deverão ser realizadas no prazo máximo de 30 dias. Nada mais havendo a tratar, deu-se por encerrada a sessão às 17 horas e 15 minutos e lavrada a presente ata, que após lida e aprovada, foi assinada pela Banca Examinadora.

Maria José
Profª Dra. Maria José Alves de Oliveira
IPEN-CNEN-SP

Rosana N. de Assunção
Profª Dra. Rosana Maria Nascimento de Assunção – UFU

Orientador(a): Prof Dr. Harumi Otaguro – IQUFU

“A mente que se abre a uma nova ideia jamais voltará ao seu tamanho original.”

Albert Einstein

DEDICATÓRIA

Dedico este trabalho a todos que assim como eu acreditam em um futuro sustentável.

“Eu sinto que há uma necessidade urgente de encontrar formas de substituir uma parte da quantidade irreal de plástico que produzimos, usamos e jogamos fora todos os dias.”

Ari Jónsson.

AGRADECIMENTOS

Inicio meus agradecimentos a DEUS, por nesses dois anos ter colocado na minha vida pessoas tão especiais.

Aos meus pais, Aurélio e Vânia , meu infinito agradecimento pelos mais grandiosos ensinamentos que levo sempre comigo.

Ao Luiz André que jamais mediu esforços para me ajudar.

A Professora Dr. Harumi , pela orientação e contribuição.

A meus amigos do LABREPOL, pelos momentos divididos juntos. Obrigada por compartilhar comigo dos sorrisos e angústias.

A CAPES pelo apoio financeiro.

A Doutoranda Ingrid por ter me ajudado ativamente com este trabalho, desde a extração dos nanocristais de celulose até a escolha de uma das matrizes de trabalho. Obrigada por nunca ter me negado ajuda quando precisei.

A Doutoranda Patrícia também por me ajudar na escolha de uma das matrizes de trabalho.

Ao Professor Dr. Noélio Oliveira do Instituto de Física por disponibilizar o ultrassom.

Ao Professor Dr. Ricardo Reis da Faculdade de Engenharia Química por disponibilizar o DSC e ao Franciel por me acompanhar com as análises.

Ao Professor Dr. Reinaldo Ruggiero do Instituto de Química - UFU por disponibilizar o liofilizador.

A Professora Dra. Leila da Faculdade de Engenharia Civil - UFU por disponibilizar a INSTRON para realização dos ensaios mecânicos. Ao Welles pela paciência e disponibilidade durante os vários dias de ensaio.

Ao Professor Dr. Rosemar Batista da Faculdade de Engenharia Mecânica – UFU por disponibilizar o MEV para análises preliminares.

Ao Professor Dr. Waldomiro Neto do Instituto de Química – UFU por disponibilizar o ATR-FTIR e a doutoranda Eloiza Guimarães pela ajuda nas análises.

Ao Professor Dr. Luiz Carlos do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação - UFTM por disponibilizar o medidor de ângulo de contato e sua aluna Letícia pela ajuda nas medidas.

Aos técnicos Roni Marcos, pelas análises termogravimétricas, Flaysner Magayver pelas análises de MEV, Mayta pela disponibilidade e gentileza.

As Professoras Dras. Rosana Maria e Vivian Consuelo pelas contribuições no trabalho de qualificação de mestrado.

Meu muito obrigada a todos!

GLOSSÁRIO DE ABREVIATURAS E SIGLAS

AG - filme de ágar

AG_{GLI} - filme de ágar com 30 % de glicerol

AG_{GLI/GLA} - filme de ágar com 30 % de glicerol e 15 % de glutaraldeído

AG_{GLI/GLA/HCl} - filme de ágar com 30 % de glicerol e 15 % de glutaraldeído em meio ácido

A_p - área de permeação

ATR-FTIR – Refletância total atenuada acoplada a espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier

XRD - Difração de Raios - X

DSC - Calorimetria Exploratória Diferencial

E – Módulo de Young

ε – elongação na Ruptura

e – espessura

EDS – Espectroscopia de energia dispersiva

FA – fração ácida

FN – fração neutra

GL - filme de goma de linhaça

GLA - glutaraldeído

GL_{GLI} – filme de goma de linhaça com 30 % de glicerol

GL_{GLI/GLA} – filme de goma de linhaça com 30 % de glicerol e 15 % de glutaraldeído

GL_{GLI/GLA/HCl} – filme de goma de linhaça com 30 % de glicerol e 15 % de glutaraldeído em meio ácido.

GLI - glicerol

HCl - ácido clorídrico

J – fluxo

m - massa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

NC - nanocristal de celulose

Pw - permeabilidade ao vapor de água

R - constante dos gases

T – temperatura

TGA – Análise Termogravimétrica

Tmax – temperatura de degradação máxima

Tonset – Temperatura de degradação inicial

σ – tensão na ruptura

UR - umidade relativa

V - volume

V_T - volume total

WA - absorção de água

w_i – peso da amostra após absorção de água (ensaio de absorção de água)

w_i - peso da amostra seca inicial (ensaio de solubilidade)

w_o - peso da amostra seca (ensaio de absorção de água)

w_o - peso da amostra seca não solubilizada (ensaio de solubilidade)

Δm - variação de massa

$\Delta m/\Delta t$ – variação de massa perdida em função do tempo

Δt - variação de tempo

ΔP_v - pressão de vapor da água

2% NC - nanocompósito com 2% m/m de nanocristal de celulose

4% NC - nanocompósito com 4% m/m de nanocristal de celulose

8% NC - nanocompósito com 8% m/m de nanocristal de celulose

75/25 - blenda preparada na proporção 75 % goma de linhaça para 25 % de ágar além adição de quantidades fixas de aditivos

25/75 - blenda preparada na razão 25 % goma de linhaça para 75 % de ágar além da adição de quantidades fixas de aditivos.

50/50 - blenda preparada na proporção 50 % goma de linhaça para 50 % de ágar além da adição de quantidades fixas de aditivos.

RESUMO

Devido a busca e necessidade da aplicação de produtos sustentáveis, as blendas e os nanocompósitos a partir de biopolímeros surgem como uma proposta de uso em diversos campos tais como: embalagens, biomedicina e agricultura. Nesse sentido foram desenvolvidos blendas de goma de linhaça/ágar reticulados com glutaraldeído utilizando nanocristais de celulose como reforço, obtidos através do método “casting”. Testes preliminares foram realizados inicialmente variando a proporção de agente reticulante e plastificante além da variação de pH do meio, com o objetivo de promover ligações cruzadas na estrutura e consequente diminuição da hidrofilicidade do material. Seguiu-se o desenvolvimento das blendas em meio ácido fixando as proporções mássicas de aditivos (30% m/m de glicerol e 15% m/m de glutaraldeído em relação a massa final para cada filme), além de variar as proporções dos polímeros (75/25, 50/50 e 25/75 GL/AG). Os nanocompósitos foram obtidos a partir de cada formulação (blendas e amostras controles) com a adição de 2, 4 e 8% m/m de nanocristal de celulose (NC). Os filmes e blendas foram caracterizados pelas técnicas: Calorimetria Exploratória Diferencial, Análise Termogravimétrica, Difração de Raios-X e Infravermelho com Transformada de Fourier a fim de avaliar possíveis interações e organização do sistema. O estudo da reticulação das matrizes poliméricas, de suas blendas e dos nanocompósitos foram avaliados através da interação com a água pelo teste de solubilidade, absorção de vapor de água, ângulo de contato e permeabilidade ao vapor de água. A morfologia das amostras foi estudada por Microscopia Eletrônica de Varredura e por fim, o ensaio sob tração foi realizado para avaliação do desempenho mecânico das amostras. Os eventos endotérmicos observados nas curvas de DSC podem estar associados a novas interações estabelecidas no sistema. As curvas termogravimétricas apresentaram aumento da estabilidade térmica para os filmes controles e as blendas reticuladas em meio ácido. Os difratogramas de DRX apresentaram um padrão difuso de material tipicamente amorfo. Os espectros de FTIR não apresentaram bandas específicas de reticulação, apenas as existentes na estrutura original dos polissacarídeos. As imagens de MEV mostraram boa agregação e dispersão para as blendas e nanocompósitos. Os testes realizados de interação dos filmes com água mostraram que a reticulação em meio ácido levou a menor solubilidade para a formulação de goma de linhaça. A inserção de ágar bem como de NC contribuiu para uma menor

absorção de água e melhora nas propriedades mecânicas. As formulações 50/50_{2%} NC e 50/50_{4%} NC apresentaram aumento da tensão na ruptura, elongamento e módulo de Young demonstrando assim resultados que justificam tanto a obtenção destas blendas quanto dos nanocompósitos. Além disso, com as diferentes morfologias obtidas nesse estudo é possível estender a faixa de aplicação para as formulações propostas.

Palavras-chave: Goma de linhaça, ágar, blendas, reticulação, nanocristais de celulose.

ABSTRACT

Nowadays, due to the incentive and the requirement for the use of sustainable products, the blends and nanocomposites from biopolymers appear as a proposal for application in several fields, such as: packaging, biomedicine and agriculture. In this sense, flaxseed gum/agar blends were developed using glutaraldehyde as a crosslinker and cellulose nanocrystals as reinforcement, produced by casting method. Preliminary tests were fulfilled varying the amount of crosslinker agent and plasticizer, changing the pH of the medium in order to insert crosslinks in the polymer structure and consequently decrease the hydrophilicity of the samples. The development of the blends in acid medium by setting the mass proportions of additives (30 wt.% glycerol and 15 wt.% glutaraldehyde relative to the final mass for each film) and varying the polymers proportions (75/25, 50/50 and 25/75 GL/AG). The nanocomposites were obtained from each formulation (blends and control samples) with the addition of 2, 4 and 8% w/w of cellulose nanocrystals (NC). Films and blends were characterized by Differential Scanning Calorimeter, Thermal Gravimetric Analysis, X-ray Diffraction and Attenuated Total Reflectance with Fourier Transforms Infrared Spectroscopy techniques in order to assess possible interactions and organization of the system. The effect of the crosslinking in the polymer matrices, their blends and the nanocomposites were evaluated through the interaction with water by the solubility test, water vapor absorption, contact angle and water vapor permeability. The morphology of the samples was studied by the Scanning electron microscopy and, finally, the tensile test was performed to evaluate the mechanical performance of the samples. The endothermic events observed in the DSC curves may be associated with new interactions established in the polymeric systems. The thermogravimetric curves showed increased thermal stability for the control films and crosslinked blends in acid media. The X-ray diffractograms presented a diffuse pattern of the amorphous material. The infrared spectra did not present specific bands of crosslinking, only those being in the original structure of the polysaccharides. MEV images showed good aggregation and dispersion for blends and nanocomposites. Tests performed on the interaction of the films with water show that crosslinking in acid media led to a lower solubility for the flax gum formulation. The insertion of agar, as well as, the insertion of NC contributed to a lower water absorption and improvement in the mechanical tensile properties. The 50/50₂%NC and 50/50₄%NC formulations showed increased tensile

rupture, Young's Modulus and elongation thus demonstrating results that justify both blends and nanocomposites originated from these. Moreover, with the different morphologies obtained in this study it is possible to extend the application range for the proposed formulations.

Key words: Flaxseed gum, agar, blends, crosslinking, cellulose nanocrystals.

SUMÁRIO

I - INTRODUÇÃO	1
II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	2
II.1 Biopolímeros.....	2
II.2 Bioplásticos.....	3
II.3 Ágar.....	3
II.4 Linhaça	6
II.5 Filmes e blendas poliméricas.....	9
II.6 Aditivos	11
II.6.1 Glutaraldeído como agente reticulante	12
II.6.2 Glicerol como agente plastificante	14
II.7. Compósitos e nanocompósitos.....	16
II.7.1 Nanocristais de celulose.....	16
III – OBJETIVOS.....	17
IV – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL	17
IV.1 Materiais	17
IV.2 Obtenção dos nanocristais de celulose	17
IV.3 Desenvolvimento dos filmes, blendas e nanocompósitos	18
IV.3.1 Obtenção da goma de linhaça, preparo e formulação dos filmes.....	18
IV.3.1.1 Teor de sólido.....	18
IV.3.1.2 Preparo e formulação dos filmes de goma de linhaça.....	18
IV.3.2 Preparo e formulação dos filmes de ágar	19
IV.3.3 Preparo e formulação das blendas de goma de linhaça/ágar	20
IV.4 Preparo e formulação dos nanocompósitos.....	21
IV.5 Caracterização dos filmes, blendas e nanocompósitos	22
IV.5.1 Aspecto visual.....	22
IV.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	22

IV.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA).....	22
IV.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transforma de Fourier (ATR – FTIR)	23
IV.5.6 Solubilidade	23
IV.5.7 Absorção de água.....	23
IV.5.8 Ângulo de Contato	24
IV.5.9 Permeabilidade ao vapor de água	25
IV.5.11 Análise Elementar.....	27
IV.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)	27
IV.5.11 Ensaio Mecânico.....	27
V - RESULTADOS E DISCUSSÃO	28
V.1 Aspecto visual dos filmes	28
V.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC).....	29
V.3 Análise Termogravimétrica (TGA)	32
V.4 Difração de Raios – X.....	35
V.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR – FTIR).....	37
V.6 Interações dos filmes e blendas com água e influência da adição NC	41
V.6.1 Solubilidade.....	41
V.6.2 Absorção de água	44
V.6.3 Ângulo de contato	48
V.6.4 Permeabilidade ao vapor de água	51
IV.7 Análise Elementar	57
V.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	58
V.8.1 Região de fratura dos filmes	58
V.8.2 Superfície dos filmes	61
V.9 Ensaio Mecânico	65
VI - CONCLUSÃO	73
VII - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	74
VIII – REFERÊNCIAS	75

Lista de figuras

Figura 1. A esquerda cultivo de algas vermelhas, a direita processamento na fábrica da ÁgarGel, em João Pessoa (PB), após passar por limpeza.	4
Figura 2. Estrutura química da agarose, também chamada agarobiose (1) e da agaropectina (2).....	5
Figura 3. Separação da goma de linhaça em água.	7
Figura 4. Representação da estrutura molecular (a e b) e conformação (c e d) para as frações neutra (FN) e ácida (FA) da goma de linhaça.	8
Figura 5. Representação dos principais constituintes da goma de linhaça.	8
Figura 6. Esquema de reticulação de polissacarídeo com o glutaraldeído.....	13
Figura 7. Mecanismo proposto para a reação de reticulação de ágar com glutaraldeído....	14
Figura 8. Representação estrutural do glicerol.....	15
Figura 9. Célula de pesagem (Copo de payne) para as medidas de transporte de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.	25
Figura 10. Imagens dos filmes de goma de linhaça,ágar e nanocompósitos.....	28
Figura 11. Curvas de DSC para os filmes de goma de linhaça de diferentes formulações (a) primeira varredura (b) segunda varredura.	29
Figura 12. Curvas de DSC para os filmes de ágar de diferentes formulações (a) primeira varredura (b) segunda varredura.	30
Figura 13. Curvas termogravimétricas para os filmes de (a) goma de linhaça, (b) ágar e c) blendas (GL/AG).....	33
Figura 14. Difratogramas de raios-x dos filmes de (a) goma de linhaça (b) ágar e (c) das blendas (GL/AG).....	36
Figura 15. Espectros de ATR-FTIR dos filmes de goma de linhaça.	38
Figura 16. Espectros de ATR -FTIR dos filmes de ágar.	39
Figura 17. Espectros de ATR-FTIR das blendas.	40
Figura 18. Curvas cinéticas de absorção de água para os filmes de (a) goma de linhaça e (b) ágar.....	44
Figura 19. Curvas cinéticas de absorção de água para os filmes controles e blendas (GL/AG).	45
Figura 20. Curvas cinéticas de absorção de água para os nanocompósitos.	46

Figura 21. Ilustração do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície em avaliação.	49
Figura 22. Imagens de ângulo de contato para os filmes de goma de linhaça, ágar e nanocompósitos.....	49
Figura 23. Gráfico variação de massa em função do tempo para filmes de (a) goma de linhaça e ágar (b) filmes controles e blendas, (c) nanocompósitos.	55
Figura 24. Microscopias obtidas para região de fratura dos filmes de linhaça e nanocompósito com uma ampliação de 3500 x.	58
Figura 25. Microscopias obtidas para região de fratura dos filmes de ágar e nanocompósito com uma ampliação de 3500 x.	60
Figura 26. Microscopias obtidas para região de fratura das blendas (GL/AG) e nanocompósitos com uma ampliação de 3500 x.	61
Figura 27. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL.	62
Figura 28. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL _{GLI} /GLA.	62
Figura 29. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL _{GLI} /GLA/HCl.	63
Figura 30. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 75/25.	63
Figura 31. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 50/50.	64
Figura 32. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 25/75.	64
Figura 33. Gráficos de tensão versus deformação para os filmes de goma de linhaça e ágar.	66
Figura 34. Gráficos de resistência à tração e alongamento na ruptura para os filmes controles e blendas (GL/AG).	67
Figura 35. Gráfico tensão versus deformação para os filmes e nanocompósitos de goma de linhaça.	69
Figura 36. Gráfico tensão versus deformação para os filmes e nanocompósitos de ágar....	69
Figura 37.Gráfico tensão versus deformação para a blenda 75/25 e nanocompósitos.....	70
Figura 38. Gráfico tensão versus deformação para a blenda 50/50 e nanocompósito.....	70
Figura 39. Gráfico tensão versus deformação para a blenda 25/75 e nanocompósito.....	71

Lista de Tabelas

Tabela 1. Formulações utilizadas para o preparo dos filmes de goma de linhaça.....	19
Tabela 2. Formulações utilizadas para o preparo dos filmes de ágar.....	20
Tabela 3. Formulações utilizadas para o preparo das blendas.....	20
Tabela 4. Formulações utilizadas para o preparo dos nanocompósitos.....	21
Tabela 5. Temperatura inicial de degradação (Tonset), temperatura máxima de degradação (Tmax) e porcentagem de resíduo (% resíduo) para os filmes e blendas GL/AG.....	34
Tabela 6. Solubilidade dos filmes, blendas e nanocompósitos em água.....	42
Tabela 7. Valores da porcentagem de água absorvida para filmes, blendas e nanocompósitos.....	47
Tabela 8. Valores de ângulo de contato obtidos para os filmes, blendas e nanocompósitos	50
Tabela 9. Valores de temperatura (T), pressão de vapor da água (ΔPv) , espessura (e), variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt), Fluxo (J) e permeabilidade (Pw) para filmes e blendas.....	52
Tabela 10. Valores de temperatura (T), pressão de vapor da água (ΔPv) , espessura (e), variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt), Fluxo (J) e permeabilidade (Pw) para os nanocompósitos.....	54
Tabela 11. Composição química dos filmes de goma de linhaça e blendas.....	57
Tabela 12. Valores de tensão máxima na ruptura, elongamento na ruptura e módulo de Young dos filmes e blendas (GL/AG).	65
Tabela 13. Valores de tensão máxima na ruptura, elongação na ruptura e módulo de Young dos filmes e blendas com e sem adição de NC.	68

I - INTRODUÇÃO

Os plásticos convencionais são produzidos, principalmente, a partir de matérias-primas provenientes do petróleo, um recurso natural não renovável. O consumo de produtos plásticos ao longo dos anos vem produzindo grande número de resíduos desse material. O acúmulo de lixo plástico sem destino gera grandes impactos ambientais devido a elevada resistência a degradação desses materiais, que demoram anos para se decompor. Além disso a escassez do petróleo e o aumento do seu preço tem voltado a atenção de pesquisadores e da indústria para desenvolvimento de produtos de menor custo e que minimizem os impactos ambientais causados pelo descarte inadequado de produtos fabricados com plástico.

Biopolímeros surgem como uma das alternativas, e apresentam grande potencial de expansão por causa da sua disponibilidade abundante, renovável, barata e biodegradável. Porém esses materiais ficam em desvantagens em comparação com polímeros petroquímicos pois apresentam baixa resistência mecânica e alta afinidade com água que tornam difícil sua processabilidade e seu uso como produto final.

Para aplicação como bioplástico surge a necessidade de modificações dos biopolímeros para viabilizar o processamento e aplicação desses materiais. Adição de aditivos como plastificantes, reticulantes, agentes de reforço, mistura de polímeros e modificações químicas de polímeros surgem como propostas para o desenvolvimento de novos materiais que apresentem propriedades mecânicas, físico-químicas e propriedades funcionais adequadas.

Neste trabalho foi estudado o desenvolvimento de blendas de goma de linhaça/ágar reticuladas com glutaraldeído utilizando glicerol como agente plastificante, além da incorporação de nanocristais de celulose (NC) como agente de reforço. As formulações foram desenvolvidas através do método “casting” fixando a porcentagem do agente plastificante e reticulante e variando a porcentagem das matrizes goma de linhaça e ágar. Os nanocompósitos foram obtidos a partir de cada formulação com a adição de 2, 4 e 8% m/m de NC.

Essa dissertação está estruturada em itens, da seguinte forma: Introdução (I) Revisão Bibliográfica (II), Objetivos (III), Procedimento Experimental (IV), Resultados

e Discussões (V), Conclusão (VI), Sugestões de trabalhos futuros (VII) e as Referências contempladas na dissertação (VIII).

II - REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

II.1 Biopolímeros

Polímeros são macromoléculas compostas por monômeros ligados covalentemente (PIETRZAK; SARVER; VERSTYNEN, 1997). Já o termo biopolímero, segundo a definição da IUPAC, é uma substância composta de um tipo de biomacromolécula (VERT et al., 2012).

Existe, ainda, uma grande discordância em relação aos termos biopolímero, bioplástico, polímero biodegradável e polímero formado a partir de recursos renováveis, porque os polímeros biodegradáveis tanto podem ser de base biológica como de base petroquímica. Assim, a melhor e mais atual definição para o conceito de biopolímeros descreve um material polimérico que satisfaça pelo menos uma das seguintes características: consista (parcialmente) numa base biológica (renovável) de matérias-primas e seja de alguma forma biodegradável (ENDRES; SIEBERT-RATHS, 2011).

Vários biopolímeros tais como polissacarídeos, proteínas e lipídios têm sido considerados como alternativas para elaboração de bioplásticos por causa da sua disponibilidade abundante, renovável, barata e biodegradável (RHIM; PARK; HA, 2013; SHANKAR; RHIM, 2015).

Os polissacarídeos são estruturas poliméricas de hidratos de carbono (moléculas constituídas por carbono, oxigênio e hidrogênio) que contém vários graus de ramificação e que são formadas por unidades de repetição ligadas através de ligações glicosídicas (KALIA; SABAA, 2013).

Os grupos de hidroxilas livres dos polissacarídeos que ocorrem naturalmente, tornam possível a alteração de sua estrutura química e possibilita a inserção de novas funcionalidades desejadas. Estas estratégias permitem assim obter, a partir de polímeros naturais selecionados, uma enorme variedade de materiais com propriedades únicas para aplicação a que se destinam, e que simultaneamente

mantenham, em menor ou maior grau, as propriedades originais específicas dos polímeros naturais (COIMBRA, 2010).

II.2 Bioplásticos

Os plásticos são produzidos principalmente a partir de produtos petroquímicos, contudo há uma crescente demanda por plásticos “eco-friendly”, ou seja, bioplásticos que se degradam no meio ambiente (IWATA, 2015).

Merecem grande destaque os biopolímeros e os materiais poliméricos fabricados a partir destes, devido à suas potenciais aplicações, por exemplo, na medicina como matérias-primas utilizadas na engenharia de tecidos e implantes de reparação óssea (KOWALCZUK; ADAMUS, 2016).

Accinelli e colaboradores (2016) relataram a aplicação de bioplástico a base de amido na agricultura na forma de revestimento de sementes compatibilizados com agentes de controle biológico.

O estudo de um bioplástico fertilizante capaz de degradar gradualmente no solo dentro de um curto período de tempo também foi relatado por Harmaen e seus colaboradores (2016).

Razzaq (2016), Biscarat (2015) e seus colaboradores desenvolveram filmes de biopolímeros para ser potencialmente explorados como materiais para embalagem de alimentos.

II.3 Ágar

Ágar é um polissacárido obtido de algas vermelhas formado principalmente de dois componentes básicos: agarose e agaropectina (SHANKAR; RHIM, 2016). Pertence a classe dos poligalactanos extraído da parede celular de algas marinhas vermelhas chamadas Agarófitas (divisão *Rhodophyta*), principalmente das ordens *Gracilariales* (*Gracilaria spp.* e *Hydropuntia spp.*) e *Gelidiales* (*Gelidium spp.*, *Pterocladiella spp.* e *Gelidiella spp.*) (SOUSA, 2008; SANTOS, 2011).

Gracilaria spp. é a responsável por mais de 50% da produção de ágar global, substituindo o ágar *Gelidium* que tem sido gradualmente esgotado devido à alta

exploração (MCHUGH; FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS., 2003). As *Gracilaria spp* são cultivadas em todo o mundo em escala comercial. O Chile e a Indonésia contribuem com cerca de 38% de ágar no mercado atual (BIXLER; PORSE, 2011).

No Brasil, a região costeira compreendida entre o estado do Ceará e o norte do estado do Rio de Janeiro abriga a flora algal mais diversificada do país. No que se refere a exploração de espécies com fins comerciais, a atividade de maior porte corresponde à coleta de algas vermelhas no litoral do Nordeste, principalmente na costa entre os estados do Ceará e da Paraíba (VIDOTTI; ROLLEMBERG, 2004).

Seu principal processo de produção baseia-se no método “Gel Press” que consiste das seguintes etapas: classificação de matérias-primas, tratamento químico, lavagem, extração à quente, filtração da solução, gelificação, prensagem do gel, secagem, moagem, padronização e embalagem (CAMILO; COSTA, 2016). Desse processo obtêm-se distintos tipos de ágares alimentares (IBERÁGAR, 2010) e ainda bacteriológicos, no qual, impurezas, pigmentos e sais são removidos ou reduzidos ao mínimo (KASVI, 2015). O cultivo da alga vermelha e uma das etapas do processo de obtenção do ágar é apresentado na Figura 1.

Figura 1. A esquerda cultivo de algas vermelhas, a direita processamento na fábrica da ÁgarGel, em João Pessoa (PB), após passar por limpeza.



Fonte: A esquerda (Divulgação/Eliane Marinho Soriano), a direita (Divulgação/ÁgarGel), (UOL,2013)

Esse hidrocoloide é largamente utilizado na indústria alimentícia, farmacêutica e de biologia molecular. Possui alto poder gelificante a baixas concentrações, alta transparência, gel termoreversível e temperaturas de fusão/gelificação bem definidas.

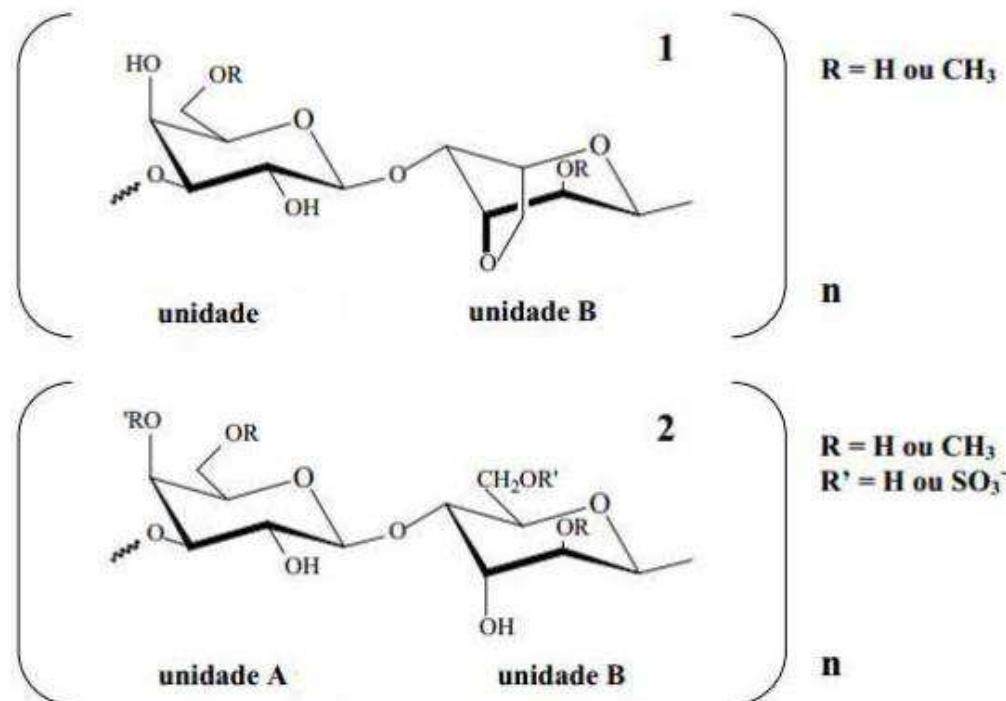
O seu poder de gelificação é a alternativa mais saudável e produtiva em comparação a outros aditivos e dez vezes superior ao da gelatina de origem animal (IBERÁGAR, 2010).

A formação do gel termoreversível consiste na formação de duplas-hélices da estrutura da agarose, obtida através de aquecimento. Com o resfriamento, estas duplas-hélices se agregam formando uma rede tri-dimensional que retém as moléculas de água nos seus interstícios (LAHAYE; ROCHAS, 1991).

A porcentagem de agarose, que governa a capacidade de gelificação do ágar, obtido de algas vermelhas, varia de 50 a 90% (TONELI; MURR; PARK, 2005) e apresenta massa molecular de cerca de 120 kDa (RHIM ; LEE ; HONG, 2011).

A agarose é um polissacarídeo neutro com uma estrutura linear de unidades repetitivas do dissacarídeo agarobiose (dímero constituído de D-galactose e 3,6-anidro-L-galactose) e da agarpectina que é um polissacarídeo sulfatado, composto por agarose com grupos éster sulfatos, ácido pirúvico e ácido D-glucurônico (ARVIZU-HIGUERA et al., 2008). A representação das estruturas químicas repetitivas da agarose e da agarpectina podem ser visualizadas na Figura 2.

Figura 2. Estrutura química da agarose, também chamada agarobiose (1) e da agarpectina (2).



Fonte: Adaptado (CASTRO, 2014).

O grande interesse nesse polissacarídeo para o desenvolvimento de bioplásticos se deve a sua capacidade de formar filmes com resistência moderada a água (RHIM, 2011), transparência (ARFAT; AHMED; JACOB, 2017) e biodegradabilidade (ORSUWAN et al., 2016).

Jumaidin e seus colaboradores (2016) relataram que a adição de ágar melhorou as propriedades térmicas e de tração de amostras de amido ampliando assim, a faixa de aplicação deste material “*eco friendly*”.

II.4 Linhaça

Linum usitatissimum L. é uma das culturas mais antigas e tem sido cultivada há mais de 5000 anos (CARDOSO CARRARO et al., 2012).

Segundo Oliveira, a produtividade média de linhaça é de 1,5 tonelada por hectare (OLIVEIRA et al., 2011). A cultura da linhaça é feita de forma rústica e tem custo de produção relativamente baixo (PARIZOTTO et al., 2013).

De acordo com o IBGE (2010), a maior parte da produção de linhaça está localizada no Rio Grande do Sul, que cultiva cerca de 16 mil hectares, tendo produtividade média de 16 sacas de 60 kg por hectare. Devido as suas propriedades funcionais, a procura pela semente de linhaça vem aumentando anualmente, consequentemente, esta demanda crescente acarretará em maior produção e cultivo da mesma.

Já o Linho é amplamente utilizado na indústria têxtil e papel devido a disponibilidade de fibras na estrutura. A semente de linhaça é uma fonte de óleo, utilizado largamente na indústria alimentícia e medicinal (ZHENG et al., 2005).

A linhaça possui elevado conteúdo de fibra alimentar solúvel, que pela alta capacidade de hidratação e força do gel formado, é tradicionalmente denominada de goma ou mucilagem na forma de uma suspensão coloidal, a qual representa aproximadamente 8% do peso da semente (MONEGO, 2009). A Figura 3 apresenta a separação da goma em água. A goma de linhaça é encontrada principalmente na parte mais externa do grão (CUNNANE; THOMPSON 2003).

A linhaça é composta pelos seguintes constituintes: gordura - 41%, proteína - 20%, fibra dietética total - 28%, umidade 7,7%, e cinzas - 3,4% (SHIM et al., 2014).

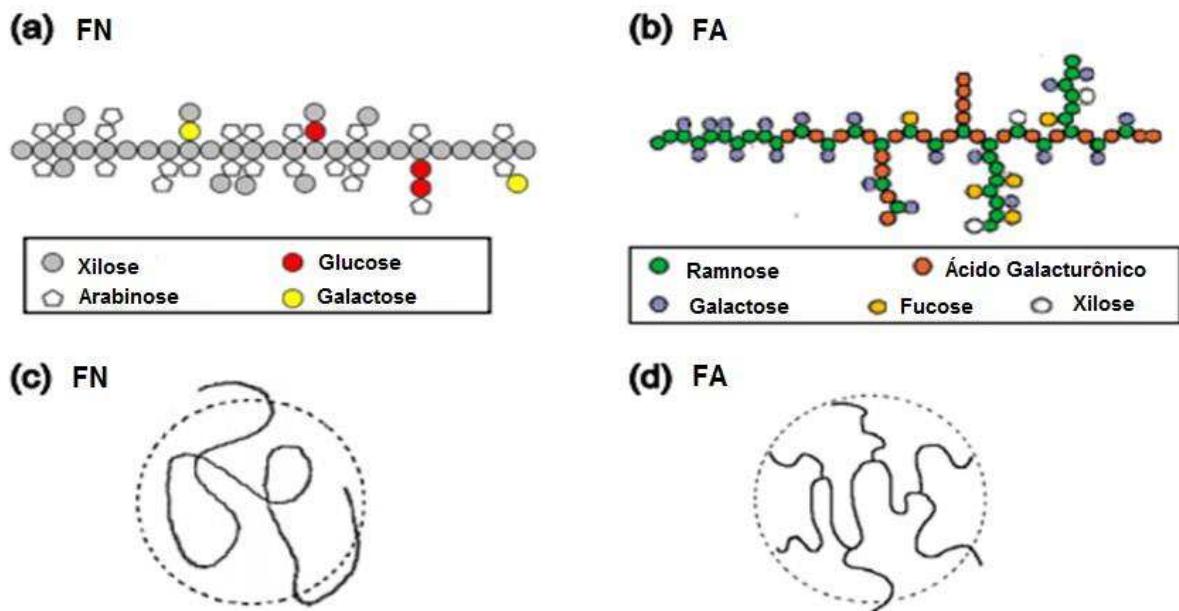
Figura 3. Separação da goma de linhaça em água.



Fonte: A autora.

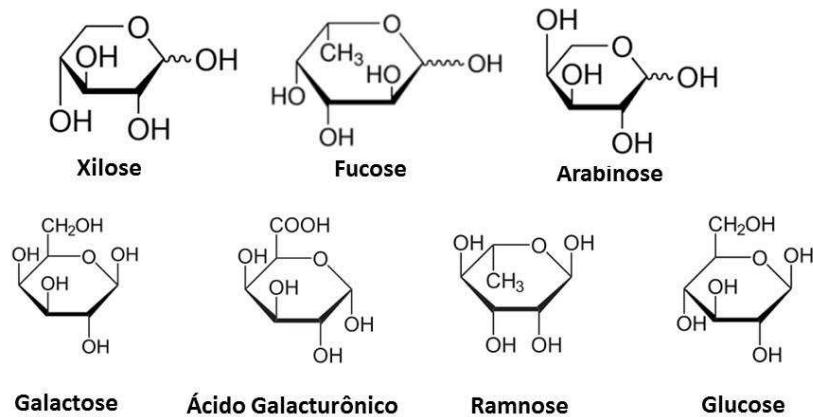
A fibra dietética de linhaça é formada de fibra dietética solúvel e fibra dietética insolúvel. A fibra dietética insolúvel é constituída principalmente de celulose e lignina. A fração solúvel da goma de linhaça é composta por heteropolímeros de hidratos de carbono, sendo esta, constituída de uma porção neutra e a outra ácida. A fração neutra é composta principalmente por xilose em sua cadeia principal conferindo rigidez a essa fração que tem conformação do tipo novelo aleatório e por ramificações curtas composta por glucose, arabinose e galactose. Já em menor proporção a fração ácida é composta principalmente por ramnose e ácido galacturônico além de galactose, fucose, xilose, e arabinose. Esse grupamento ácido confere ao polímero uma natureza aniônica a partir de pH 6. Também apresenta ramificações curtas ao longo da cadeia principal e conformação do tipo estrela com alta flexibilidade. A fração neutra apresenta uma massa molecular da ordem de 1470 kDa, enquanto a fração ácida é composta de uma fração de massa molecular mais elevada (1510 kDa) e uma outra menor (341 kDa) (QIAN, 2014). A representação estrutural da goma de linhaça está esquematizadas na Figura 4 e as estruturas contituintes da goma de linhaça estão esquematizadas na Figura 5.

Figura 4. Representação da estrutura molecular (a e b) e conformação (c e d) para as frações neutra (FN) e ácida (FA) da goma de linhaça.



Fonte: Adaptado (QIAN, 2014).

Figura 5. Representação dos principais constituintes da goma de linhaça.



Fonte: Adaptado (SIGMA ALDRICH, 2017)

A goma de linhaça possui propriedades semelhantes a de um “gel fraco”, ou seja, exibe propriedades de fluxo quando submetido a estresse suficientemente alto (CHEN; XU; WANG, 2006).

Nos últimos anos foram realizados vários estudos sobre a extração, caracterização, composição química e propriedades físico-químicas da fração solúvel

da goma de linhaça. Cui e colaboradores (1994) estudaram o processo de extração da goma avaliando os parâmetros de temperatura, pH e relação água/semente. Verificou-se que a temperatura e o pH tem uma influência significativa tanto no rendimento como na qualidade da goma extraída, enquanto a razão água/semente teve apenas efeitos menores. Kaushik e seus colaboradores (2017) relataram uma maior contaminação proteica na goma de linhaça com o aumento da temperatura de extração.

A proteína de linhaça é composta por duas frações proteicas: uma fração solúvel em sal, de alta massa molecular e uma fração solúvel em água, de baixo massa molecular. A proteína de linhaça é rica em ácido aspártico, ácido glutâmico, leucina e arginina (OOMAH ; MAZZA, 1993).

Estudos mostram que as variedades de linhaça dourada e marrom apresentam semelhança em sua composição química e que não há diferença significativa entre as composições centesimais como umidade, cinzas, proteínas, lipídeos, fibras, carboidratos e valor energético (BARROSO et al., 2014).

A goma de linhaça tem várias aplicações potenciais. Pode ser preferencialmente utilizada como espessante, estabilizador ou emulsionante em sistemas alimentares (CHEN et al, 2016). Em aplicações cosméticas e farmacêuticas, foi proposto a utilização como lubrificante e mesmo como muco artificial (O'MULLANE ; HAYTER , 1993).

É importante destacar que é possível agregar valor a casca da semente de linhaça já que o maior interesse comercial é no óleo. Desse modo torna importante o estudo no sentido de conhecer melhor as propriedades físico-químicas da goma de linhaça, além disso, sua capacidade de formação de filmes justifica o interesse para aplicação como bioplásticos.

Li e colaboradores relataram que a goma de linhaça também tem sido usada para fortalecer os filmes de amido para alcançar um melhor desempenho mecânico (LI; WANG; LI, 2009).

II.5 Filmes e blendas poliméricas

Segundo Brody e Marsh (1997) filme plástico é definido como uma estrutura flexível e fina obtido a partir de um ou mais polímeros. Blenda polimérica é definida

como uma mistura física de homopolímeros (constituído apenas de um monômero) e/ou copolímeros (constituído de dois ou mais monômeros). Segundo Jacob (2006) e Canevaloro (2002) esta mistura física deve ser realizada sem a formação de uma reação química intencional entre seus componentes.

Esses sistemas podem apresentar miscibilidade total, miscibilidade parcial e imiscibilidade. O termo miscibilidade se refere a produção de um sistema homogêneo com a mistura das cadeias poliméricas em nível molecular. Para que isto ocorra um dos requisitos esperados termodinamicamente é que a energia livre de Gibbs de mistura seja menor que zero. Quando o sistema atinge valores superiores em uma ou mais propriedades de desempenho a blenda é considerada compatível (HELIODORO, 2013).

As blendas podem ser produzidas por “casting” ou por extrusão (FISHMAN et al., 2000). A técnica denominada “casting” utilizada na produção de filmes apresenta baixo custo e consiste em uma solução que é despejada sobre um suporte e deixada em repouso até a evaporação do solvente, ocorrendo a formação do filme. Essa técnica entretanto requer tempos longos e espaço para produção em larga escala.

Um método recentemente desenvolvido é o método de “casting” contínuo, onde é possível fabricar folhas de plástico biodegradável em larga escala, com a transformação de formulações aquosas de substâncias naturais. O método garante elevada rapidez na produção de filmes. Relatam em média de seis minutos contra dias, que são gastos pelos métodos convencionais de fabricação (EMBRAPA, 2015).

Durante as últimas três décadas foi observado o desenvolvimento crescente de pesquisas em novos materiais a base de misturas de dois ou mais polímeros. Os materiais naturais, muitas vezes complexos está inspirando pesquisas para projetar novos materiais quer misturados com eles mesmos ou em combinação com polímeros sintéticos (MEAURIO et al., 2014).

Como resultado de tais estudos novas propriedades podem ser encontradas e, geralmente, elas podem ser mais úteis que os materiais feitos de um único polímero. Além disso, o processo de obtenção de materiais a partir de misturas de polímeros é mais fácil e menos dispendioso do que a obtenção de novos polímeros quando comparada ao desenvolvimento de novos processos de polimerização (BONA; DE, 2007). Tendo em vista a grande quantidade de homopolímeros e copolímeros já existentes, o desenvolvimento de novas blendas, merece ser explorado.

Garrido e colaboradores (2016) estudaram blendas a base de ágar/proteína de soja que apresentou uma boa compatibilidade. Outro aspecto observado foi que a incorporação de ágar levou a uma diminuição da solubilidade dos filmes produzidos.

Por outro lado, Hussain (2016) e seus colaboradores estudaram blendas de amido de arroz/goma de linhaça. Os resultados das propriedades dos géis resultaram em maior dureza e adesividade na presença da goma, além de aumento na viscosidade do sistema. No entanto, nenhum trabalho foi encontrado abordando a mistura de goma de linhaça e ágar objeto do presente estudo.

II.6 Aditivos

Além da mistura entre materiais poliméricos, alguns aditivos podem ser incorporados aos polímeros puros ou a essas misturas, visando melhorar as propriedades do bioplástico com adequadas propriedades mecânicas de acordo com a finalidade requerida.

Gomas naturais, por exemplo, podem apresentar propriedades indesejáveis, como altas taxas de hidratação que restringe seu uso em aplicações específicas ou em meios com alta umidade (RANA et al., 2011). Já o ágar apesar de apresentar maior resistência a presença de água, se expande consideravelmente absorvendo grande quantidade de água (SOUZA, 2008).

Essas características podem restringir o uso desses materiais em aplicações como por exemplo, em embalagens alimentícias, membranas de liberação controlada de fármacos entre outras . A adição de aditivos como agentes reticulantes e plastificantes podem atuar revertendo ou minimizando alguns desses inconvenientes e como consequência esperada alterando as propriedades desses materiais de acordo ao produto visado.

II.6.1 Glutaraldeído como agente reticulante

Reação de reticulação consiste em formar ligações cruzadas entre as cadeias de um polímero (PEPPAS et al., 2000) e visam modificar propriedades como solubilidade, rigidez e permeabilidade.

A presença de grupos funcionais tais como: –OH, -COOH e –NH₂ na estrutura dos polissacarídeos permitem a formação de ligações cruzadas através de reações com aldeídos, com moléculas bifuncionais ou íons, os quais propiciam a formação de pontes entre duas ou mais cadeias do polissacarídeo (HENNINK; VAN NOSTRUM, 2002).

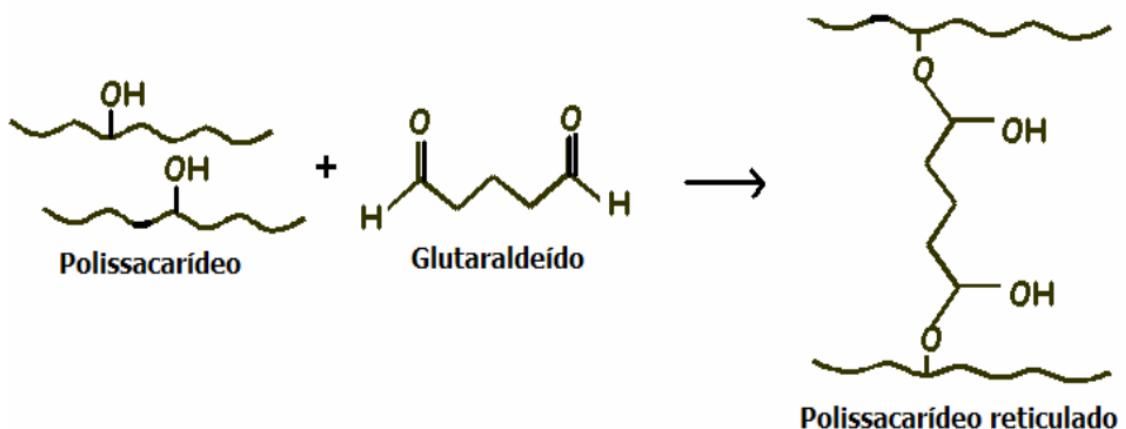
Métodos físicos e químicos podem ser usados para realizar reticulações de polissacarídeos. Entre os métodos físicos estão o tratamento de foto-oxidação, radiação ultravioleta e gama, entre outros. A reticulação física ocorre por meio de ligações não-covalentes tais como interação de van der Waals, interações iônicas, ligações de hidrogênio ou interações hidrofóbicas (GRAZIOLA, 2013).

Dependendo da natureza do agente de reticulação as principais interações na formação das cadeias são iônicas ou covalentes. O tripolifosfato é o agente mais utilizado como reticulante iônico (MAGALHAES JUNIOR, 2012). Os agentes reticulantes normalmente utilizados para reticulação covalente de polissacarídeos são o glutaraldeído, formaldeído e a epicloridrina (SILVA , 2014).

O glutaraldeído, no entanto, é considerado tóxico para o trato respiratório, olhos e pele e, por conseguinte, reticulantes alternativos estão sendo utilizados em filmes poliméricos (KUMAR; KUMAR, 2017). Portanto, apesar de ser conhecido por sua citotoxicidade (AMADORI et al., 2015) o glutaraldeído (GLA) é o agente de reticulação mais utilizado devido ao seu baixo custo e excelente eficiência na estabilização de materiais colagênicos (KHOR, 1997), proporcionando uma maior resistência à água da estrutura obtida (LIU, LINSHU et al., 2007), além da redução da citotoxicidade quando utilizado em baixa concentração (BIGI et al., 2001).

De acordo com o informe técnico nº 04/07 o glutaraldeído é um dialdeído, alifático de baixo peso molecular, líquido, miscível em água, álcool, solventes orgânicos e ácido (pH de 3 a 4). (ANVISA,2007). O esquema da reticulação de polissacarídeo com glutaraldeído está representado na Figura 6.

Figura 6. Esquema de reticulação de polissacarídeo com o glutaraldeído



Fonte: (CUNHA,2006)

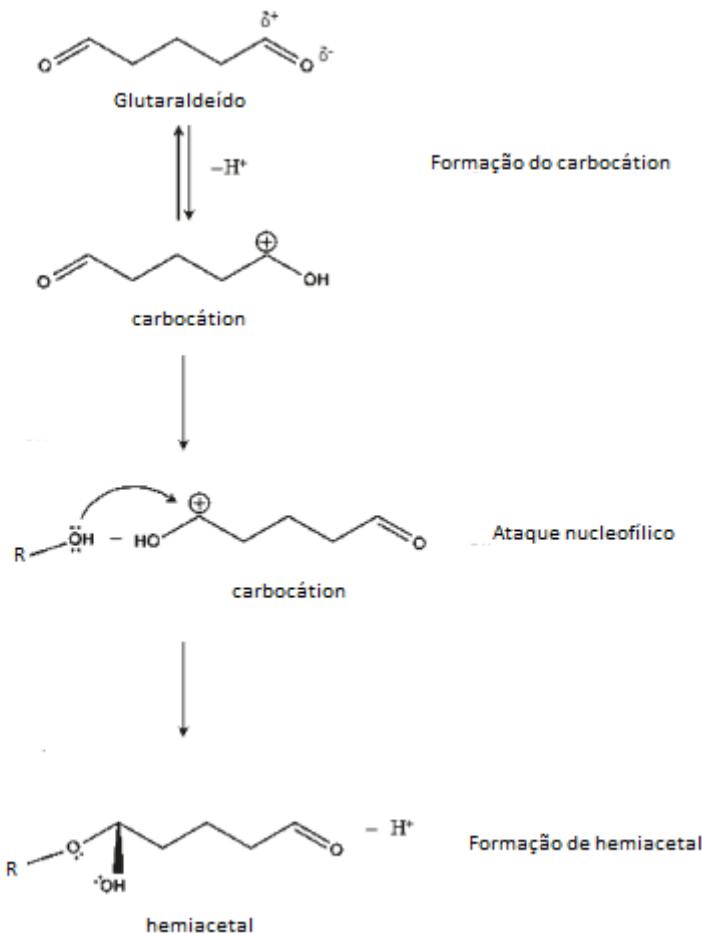
GLA é um dos agentes de reticulação mais relatados no campo biomédico (MANJI *et al.*, 2012; SPOTNITZ; BURKS, 2008), e tem menor citotoxicidade comparado com outros agentes de reticulação química, além disso resulta em materiais reticulados com boas propriedades mecânicas (WANG *et al.*, 2016).

Segundo a ANVISA no item 3.5.21 da Portaria n. 177/1999 é autorizado o uso desta substância em materiais celulósicos em contato com alimentos obedecendo os limites de concentração (ANVISA, 2014).

Bao e colaboradores relataram as condições mais favoráveis em meio ácido para a reticulação de ágar com o glutaraldeído. O grupo hidroxila pode reagir com o grupo aldeído do glutaraldeído. Na reação íons hidrogênio agem como um catalisador o que explica por que o grau de reticulação teve uma relação positiva em meio ácido.

O meio ácido faz com que o carbono alfa do aldeído forme um carbocátion altamente reativo, tornando possível o ataque nucleofílico subsequente pelos grupos hidroxilas. Como resultado, um hemiacetal é formado e o H⁺ é liberado no meio. O pH baixo, bem como a distribuição de carga homogênea ao longo da ponte de oxigênio hemiacetal contribui para a estabilidade total do sistema. O mecanismo proposto é representado na Figura 7 (FARRIS; SONG; HUANG, 2010). Um mecanismo semelhante de reticulação também foi proposto por Reis e colaboradores para reticulação de álcool polivinílico com glutaraldeído, com a formação de acetais (REIS *et al.*, 2006).

Figura 7. Mecanismo proposto para a reação de reticulação de ágar com glutaraldeído.



Fonte: Adaptado (FARRIS; SONG; HUANG, 2010).

II.6.2 Glicerol como agente plastificante

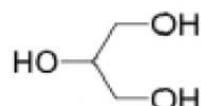
Plastificantes são comumente necessários para aumentar a flexibilidade de filmes pela redução das ligações de hidrogênio ao longo do polímero, aumentando assim o espaçamento intermolecular (JANJARASSKUL; KROCHTA, 2010) aumentando a mobilidade molecular das cadeias poliméricas.

Vários outros plastificantes têm sido utilizados para melhorar as propriedades de processamento e desempenho dos polímeros, e vários polióis foram amplamente avaliados, como por exemplo, o glicerol. No entanto dentre outros produtos usados como plastificantes estão o sorbitol, o polietilenoglicol, uréia, formamida, etilenoformamida e etanolamina (LIU, HONGSHENG et al., 2009).

A composição e tamanho de um plastificante, bem como a sua compatibilidade com o polímero podem afetar as interações entre o plastificante e a matriz polimérica, incluindo a sua capacidade de ligar-se às moléculas de água, aumentando o efeito plastificante (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2001).

Dentre os plastificantes o mais utilizado em filmes biodegradáveis é o glicerol. Esta substância é um tri-álcool com três carbonos como indicado na Figura 8. É um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso. A presença de três grupos hidroxila em sua estrutura é responsável pela solubilidade em água e confere sua natureza hidrofílica (VASCONCELOS, 2016).

Figura 8. Representação estrutural do glicerol.



Fonte: (BEATRIZ; ARAÚJO; LIMA, 2011).

Geralmente, quanto maior a quantidade de agente reticulante incorporada na matriz polimérica maior será o número de ligações cruzadas, tornando a estrutura mais rígida do ponto de vista mecânico e a tenacidade diminui pela formação de uma rede polimérica mais rígida (JUNIOR, 2008).

Devido a natureza quebradiça dos polissacarídeos, intensificado pela adição de glutaraldeído, plastificantes comumente são usados para contornar essa situação.

De acordo com Veiga-Santos e seus colaboradores (2005), a água também é considerada um plastificante em filmes hidrofílicos de amido, obtendo-se filmes com alto brilho. A água é adicionada a formulação pois possibilita o inchamento dos grânulos e permite a desnaturação do mesmo, através da quebra de ligações de hidrogênio entre as cadeias, além de atuar como um plastificante. Apesar disso é necessária a introdução de outro agente plastificante para tornar os filmes mais flexíveis e facilitar o seu processamento.

II.7. Compósitos e nanocompósitos

Compósitos representam um caso particular de importância dentro do grupo das misturas poliméricas imiscíveis. Pode-se dizer que os compósitos constituem uma classe de materiais heterogêneos, multifásico, podendo ser ou não poliméricos (MARTINS NETO, 2016).

Compósitos são formados por duas ou mais fases; uma fase continua denominada matriz e outra fase dispersa, geralmente mais rígida e resistente. Materiais compósitos tendem a apresentar melhores propriedades mecânicas quando comparado a sua matriz polimérica de partida (MOURA, 2014).

Os elementos de um compósito podem ser orgânicos ou inorgânicos. Segundo Callister os materiais compósitos se classificam em três divisões principais, os compósitos reforçados por fibras; os reforçados por partículas e os compósitos estruturais (CALLISTER, 2007).

Nanocompósitos podem ser definidos como materiais sólidos multifásicos, nos quais pelo menos uma fase possui dimensões em escala nanométrica, ou ainda estruturas contendo distâncias nanoescalares repetitivas entre as diferentes fases que constituem esses materiais (BASU; MALAKAR, 2013).

A principal razão para as diferenças no comportamento entre materiais compósitos e nanocompósitos está relacionada com a elevada área superficial destes últimos que pode resultar em uma intensa interação entre a matriz na qual estão inseridas as nanopartículas (ASSIS et al., 2012).

II.7.1 Nanocristais de celulose

Nanocristais de celulose (NC) são partículas de celulose em forma de agulha com pelo menos uma dimensão igual ou inferior a 100 nm e têm uma natureza altamente cristalina (PENG et al., 2011; SHI et al., 2011).

Várias terminologias são utilizadas para descrever estes materiais como: cristalitos, nanocristais, nanowhiskers, nanofibrilas e nanofibras. Materiais celulósicos isolados com pelo menos uma dimensão na gama dos nanómetros são referidos genericamente como nanocelulose (BETTAIEB et al., 2015).

NC são isolados por ataque ácido preferencialmente hidrolisando as regiões amorfas de fibras de celulose, libertando os domínios nanométricos cristalino mais resistentes (MARIANO; EL KISSI; DUFRESNE, 2014).

Por se tratar de um material leve, transparente, rígido, abundante e biodegradável têm despertado grande interesse comercial com vantagens competitivas em relação aos materiais fósseis e industrializados (KALIA; SABAA, 2013).

Nanocristais de celulose tem sido aplicado em diversas áreas incluindo fármacos (DÖGE et al., 2016), embalagens (DA SILVA et al., 2015), medicina (DE FRANCE et al., 2016), e indústria têxtil (DP; BH, 2016).

III – OBJETIVOS

Neste trabalho foi proposto o desenvolvimento de blendas de goma de linhaça/ágar com menor solubilidade em água através da reticulação com glutaraldeído. Além disso, foi proposto a avaliação da inserção de nanocristais de celulose como agente de reforço com o intuito de melhorar o desempenho mecânico destas blendas.

IV – PROCEDIMENTO EXPERIMENTAL

IV.1 Materiais

Ágar bacteriológico (Isofar), Semente de Linhaça dourada (comércio de Uberlândia-Brasil), Glicerol (Isofar), Glutaraldeído (solução 50% ;Sigma Aldrich), Ácido Clorídrico (Vetec), Pentóxido de fósforo (P_2O_5 , 98,5 %; Sigma-Aldrich), Cloreto de Potássio (99-100 % ; Vetec), Polpa de madeira Kraft (Companhia Compacel), Ácido Sulfúrico (95-98 % ; Vetec)

IV.2 Obtenção dos nanocristais de celulose

As condições experimentais do processo de obtenção dos nanocristais de celulose foram estudadas por Da Silva e seus colaboradores (2015) e as condições

ótimas foram adotadas neste trabalho. O teor de sólido da suspensão aquosa de NC de 0,0126 g/mL foi determinado gravimetricamente secando alíquotas de 1 mL em estufa a 35°C até massa constante.

IV.3 Desenvolvimento dos filmes, blendas e nanocompósitos

De acordo com testes preliminares, as quantidades de glicerol (GLI) e glutaraldeído (GLA) foram fixados para todas as formulações em 30% e 15% respectivamente. Todas as quantidades foram calculadas em termos de 2,0 g de massa total de polímeros na formulação.

Todos os filmes foram depositados em placas de petri com dimensões de 150 mm × 15 mm e levados a estufa de marca Jeio Tech modelo OF-02 com circulação de ar a 35°C por 48 horas.

IV.3.1 Obtenção da goma de linhaça, preparo e formulação dos filmes

As sementes (240 g) foram embebidas em água destilada (960 mL) a temperatura ambiente ($\approx 25^{\circ}\text{C}$) por aproximadamente 18 horas. Após esse período foi adicionado mais 800 mL de água destilada e colocado sob agitação vigorosa por 15 minutos. Em seguida realizou-se duas filtragens para separação da goma.

IV.3.1.1 Teor de sólido

O teor de sólido da suspensão de goma de linhaça de $8,8 \times 10^{-3}$ m/m (0,9%) foi determinado gravimetricamente secando alíquotas de 1 g em estufa a 35°C até massa constante.

IV.3.1.2 Preparo e formulação dos filmes de goma de linhaça

Para o preparo dos filmes de goma de linhaça pura (GL) secou-se a suspensão da goma. Para as formulações contendo glicerol e glutaraldeído (GLGLI, GLGLI/GLA e GLGLI/GLA/HCl) quantidades da suspensão de goma e aditivos descritas na Tabela 1

foram misturadas sob agitação por 10 minutos. Para a formulação $\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ a suspensão de goma de linhaça foi acidificada anteriormente com HCl 1,5 M até pH 3,5.

Tabela 1. Formulações utilizadas para o preparo dos filmes de goma de linhaça.

Formulação	$m_{seca\ de\ GL}$ (g)	$m_{suspensão\ de\ GL}$ (g)	GLI (g)	GLA (g)
GL	2,0 (100%)	227,3	-	-
GL_{GLI}	1,4 (70%)	159,1	0,6 (30%)	-
$\text{GL}_{\text{GLI/GLA}}$	1,1 (55%)	125,0	0,6 (30%)	0,3 (15%)
$\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$	1,1 (55%)	125,0	0,6 (30%)	0,3 (15%)

Fonte: A autora.

IV.3.2 Preparo e formulação dos filmes de ágar

Para o preparo dos filmes de ágar puro (AG) 2,0 g de ágar foi dissolvido em 181,8 mL água destilada. Esta mistura foi aquecida até atingir a temperatura 95°C. A solução foi mantida nessa temperatura sob agitação constante por dois minutos.

Para as formulações de filmes AG_{GLI} e $\text{AG}_{\text{GLI/GLA}}$ repetiu-se o procedimento anterior obedecendo as quantidades e proporções descritas na Tabela 2. Uma etapa adicional foi a preparação prévia da solução contendo os aditivos. Solubilizou-se e homogeneizou-se sob agitação todos os aditivos em 30 mL de água destilada por 10 minutos. Obedecido o tempo de dois minutos a 95°C, a solução de ágar foi imediatamente misturada com a solução contendo os aditivos. A mistura permaneceu sob agitação e sem aquecimento por mais 5 minutos.

Para a formulação do filme $\text{AG}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ tanto a solução contendo os aditivos quanto a solução de ágar foram acidificadas anteriormente com HCl 1,5 M até pH 3,5.

Tabela 2. Formulações utilizadas para o preparo dos filmes de ágar.

Formulação	AG (g)	V H₂O (mL)	Aditivos em 30 mL de H₂O	
			GLI (g)	GLA (g)
AG	2,0 (100%)	181,8	-	-
AG_{GLI}	1,4 (70%)	127,3	0,6 (30%)	-
AG_{GLI/GLA}	1,1 (55%)	100,0	0,6 (30%)	0,3 (15%)
AG_{GLI/GLA/HCl}	1,1 (55%)	100,0	0,6 (30%)	0,3 (15%)

Fonte: A autora.

IV.3.3 Preparo e formulação das blendas de goma de linhaça/ágar

De acordo com testes preliminares de solubilidade optou-se pelas formulações GL_{GLI/GLA/HCl} e AG_{GLI/GLA/HCl} como amostras controles para prosseguimento no preparo das blendas. Além da formulação dos filmes controles foram avaliados mais três proporções mássicas de blendas goma de linhaça/ágar considerando a massa seca dos polímeros e aditivos. As diferentes proporções foram denominadas: 75/25, 50/50 e 25/75 (GL/AG).

Ágar foi dissolvido em água destilada obedecendo as quantidades e proporções descritas na Tabela 3. Esta mistura foi aquecida até atingir a temperatura 95°C. A solução foi mantida nessa temperatura sob agitação constante por dois minutos e depois foi imediatamente misturada com a suspensão de goma e aditivos, previamente misturados sob agitação por 10 minutos. A mistura permaneceu sob agitação e sem aquecimento por mais 5 minutos.

Tabela 3. Formulações utilizadas para o preparo das blendas.

Formulação	GL		AG		GLI (g)	GLA (g)
	m_{seca} (g)	m_{suspensão} (g)	m (g)	V H₂O (mL)		
75/25	0,825	93,7	0,275	25	0,6	0,3
50/50	0,550	62,5	0,550	50	0,6	0,3
25/75	0,275	31,2	0,825	75	0,6	0,3

Fonte: A autora

IV.4 Preparo e formulação dos nanocompósitos

Para o preparo dos nanocompósitos repetiu-se o procedimento de obtenção dos filmes e blendas adicionando agora 2, 4 e 8% m/m de nanocristais de celulose em relação a massa final de 2,0 g para cada filme. Os filmes de GLGLI/GLA/HCl com a adição de NC foram nomeadas como GL 2% NC, GL 4% NC e GL 8% NC. O filme AG_{GLI/GLA/HCl} foi nomeado como AG 2% NC, AG 4% NC e AG 8% NC conforme a quantidade de nanocristal adicionado. Essa nomeação também foi aplicada para as blendas. As quantidades adicionadas estão descritas na Tabela 4.

Na obtenção dos nanocompósitos de ágar os nanocristais foram adicionados junto a solução contendo os aditivos. Já no preparo dos nanocompósitos de goma de linhaça e blendas os nanocristais foram adicionados junto a suspensão de goma e aditivos.

Tabela 4. Formulações utilizadas para o preparo dos nanocompósitos.

Formulação	GL		AG		GLI +	NC	
	m_{seca} (g)	m_{suspensão} (g)	m (g)	V H₂O (mL)	GLA (g)	m_{seca} (g)	V_{suspensão} (mL)
GL 2% NC	1,06	120,4	-	-	0,9	0,04	3,17
GL 4% NC	1,02	115,9	-	-	0,9	0,08	6,35
GL 8% NC	0,94	106,8	-	-	0,9	0,16	12,7
75/25 2% NC	0,795	90,3	0,265	25	0,9	0,04	3,17
75/25 4% NC	0,765	86,9	0,255	25	0,9	0,08	6,35
75/25 8% NC	0,705	80,1	0,235	25	0,9	0,16	12,7
50/50 2% NC	0,530	60,2	0,530	50	0,9	0,04	3,17
50/50 4% NC	0,510	58,0	0,510	50	0,9	0,08	6,35
50/50 8% NC	0,470	53,4	0,470	50	0,9	0,16	12,7
25/75 2% NC	0,265	30,1	0,795	75	0,9	0,04	3,17
25/75 4% NC	0,255	29,0	0,765	75	0,9	0,08	6,25
25/75 8% NC	0,235	26,7	0,705	75	0,9	0,16	12,7
AG 2% NC	-	-	1,06	100	0,9	0,04	3,17
AG 4% NC	-	-	1,02	100	0,9	0,08	6,35
AG 8% NC	-	-	0,94	100	0,9	0,16	12,7

Fonte: A autora.

IV.5 Caracterização dos filmes, blendas e nanocompósitos

IV.5.1 Aspecto visual

Filmes, blendas e nanocompósitos foram inicialmente avaliados através de observações visuais macroscópicas como a cor, fragilidade, bolhas e partículas insolúveis.

IV.5.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

Os digratogramas de DSC dos filmes foram realizados em um equipamento TA Instruments modelo 2920. Cerca de 7 mg da amostra foi aquecida em cadinhos de alumínio na faixa de temperatura de 15°C a 180°C (definida pela técnica de Análise Termogravimétrica). A velocidade de aquecimento utilizada foi de 10°C.min⁻¹ em atmosfera de nitrogênio a 50 cm³.min⁻¹.

IV.5.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica das amostras dos filmes e blendas foi avaliada utilizando um equipamento Shimadzu DTG - 60H. As condições de análise foram em atmosfera de nitrogênio com uma taxa de fluxo de 50 mL.min⁻¹, taxa de aquecimento de 10 °C.min⁻¹, intervalo de temperatura de 25 a 600 ° C, a massa da amostra entre 5 e 7 mg, e o ensaio foi conduzido em cadinhos de alumínio. A temperatura inicial de degradação (T_{onset}) foi definida como a interseção das tangentes obtidas a partir da curva termogravimétrica.

IV.5.4 Difração de Raios - X

Os difratogramas de raios-X dos filmes e blendas foram obtidos variando a faixa de varredura de 2θ de 5 a 35 ° com uma velocidade de 2 °/min. O equipamento utilizado foi um Shimadzu XRD - 6000 LabX difratômetro operando a uma potência de 40 kV com uma corrente de 30 mA e radiação Kα Cu (1,5406 Å).

IV.5.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transforma de Fourier (ATR – FTIR)

Os espectros de transmitância de amostras dos filmes e blendas foram obtidos no equipamento Shimadzu IRPrestige-21, utilizando resolução de 4 cm^{-1} , 32 varreduras, faixa de comprimento de onda de 650 a 4000 cm^{-1} , com o uso do acessório de Refletância Total Atenuada (ATR).

IV.5.6 Solubilidade

As amostras de filmes, blendas e nanocompósitos foram cortadas com as dimensões de 2 cm de diâmetro, e secas em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas . As amostras secas foram retiradas da estufa e armazenadas em um dessecador contendo sílica até a pesagem. As massas das amostras secas iniciais (w_i) foram medidos em uma balança analítica com precisão de 0,00001 g. Cada amostra foi imersa em 30 mL de água destilada. O tubo foi selado a $23 \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ e periodicamente agitado durante 24h. A parte insolúvel da amostra foi filtrada e seca em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 h e pesado posteriormente para determinar as massas secas não solubilizadas (w_0). A solubilidade em água de cada película foi determinada através da Equação 1 e foi trabalhado com um valor médio obtido entre três amostras.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \left[\frac{w_i - w_0}{w_i} \right] \times 100 \quad (1)$$

Fonte: (SANYANG *et al.*, 2016).

IV.5.7 Absorção de água

As amostras de filmes, blendas e nanocompósitos foram cortadas com as dimensões de 2 cm de diâmetro, e secas em estufa a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas . As amostras secas foram retiradas da estufa e armazenadas em um dessecador contendo sílica até a pesagem. O peso das amostras secas (w_0) foi medido em uma

balança analítica com precisão de 0,00001 g. As amostras foram transferidas para um dessecador contendo solução de cloreto de potássio (UR = 85 %) preparada conforme a norma (ASTM E104 – 02). O peso das amostras após a absorção de água (w_i) foi registrada pela retirada periódica das mesmas do dessecador nos intervalos de tempo de 0,5; 1; 2; 4 e 8 horas. O processo foi seguido até o ponto de equilíbrio, em que o valor médio de várias pesagens consecutivas, não demonstrou absorção relevante. A absorção de água (WA) das amostras foi calculada através da Equação 2, sempre utilizando um valor médio de três amostras.

$$WA \ (\%) = \left[\frac{w_i - w_0}{w_0} \right] \times 100 \quad (2)$$

Fonte: (BABAEE *et al.*, 2015).

IV.5.8 Ângulo de Contato

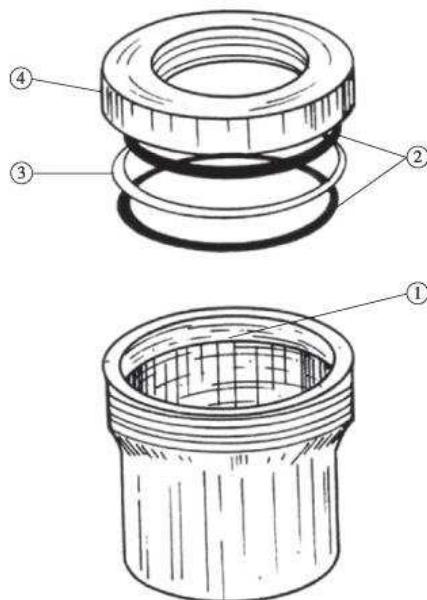
As amostras de filmes, blendas e nanocompósito foram avaliadas por meio da medida do ângulo de contato em um Tensiômetro óptico Theta Lite TL100 da Attension, operado em ar e temperatura ambiente (25°C). O ensaio foi realizado na Central de Laboratório do ECENE na Universidade Federal do Triângulo Mineiro. Amostras de ($2 \times 1 \text{ cm}^2$) de filme foram recortadas e fixadas com auxílio de fita adesiva dupla face em uma superfície de vidro. As medidas dos ângulos de contato foram realizadas depositando gotas de água destilada sobre a superfície das amostras. A imagem da gota foi captada por uma câmara que é acoplada ao computador e o ângulo de contato calculado pela média da medida durante 2 segundos. O ângulo de contato é o ângulo entre a tangente da superfície da gota na interface líquido-vapor e a superfície do material. É relacionado com a energia superficial pela equação de Young (3). Na qual os termos: γ_{SV} = tensão interfacial entre as fases sólida e o vapor; γ_{SL} = tensão interfacial entre as fases sólida e líquida; γ_{LV} = tensão interfacial entre as fases líquida e o vapor e θ = ângulo de contato. (YAO, HE, 2014)

$$\gamma_{SV} - \gamma_{SL} = \gamma_{LV} \cos\theta \quad (3)$$

IV.5.9 Permeabilidade ao vapor de água

O ensaio de permeabilidade ao vapor (P_w) de água através do método do copo de Payne para filmes, blendas e nanocompósitos foi realizado de acordo com a norma (ASTM E96-E95) em duplicata. O copo de Payne consiste em um conjunto formado por uma célula de pesagem em boca rosqueada com variações de diâmetro interno de modo a formar uma base para a fixação do filme, anéis de vedação de borracha e alumínio e uma tampa rosqueada vazada no centro conforme é exemplificado na Figura 9.

Figura 9. Célula de pesagem (Copo de payne) para as medidas de transporte de vapor de água. 1) borda interna para selagem do filme polimérico; 2) anéis de borracha; 3) anel de alumínio; 4) tampa do copo.



Fonte: (SAMPAIO,1993)

Adicionou-se 10,0 mL de água destilada na célula de pesagem. Em seguida um dos anéis de borracha foi posicionado, seguido do filme (com medida de espessura previamente determinada), o anel de metal e por fim outro anel de borracha. O mesmo foi rosqueado. Repetido esse procedimento para todas as amostras os copos foram pesados e acondicionados em dessecador contendo 150 g de pentóxido de fósforo garantindo umidade relativa controlada de 0%. Pesagens sucessivas foram realizadas em intervalos de 60 minutos durante o período de 10 horas. Após 10 horas as

pesagens foram feitas em 24, 48, 72, 96, 120 e 144 horas. A cada pesagem a temperatura do ambiente foi monitorada.

Os valores relativos a P_w dos filmes foram obtidos inicialmente a partir da representação gráfica da variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt). Com isso obtém-se um gráfico de correlação linear, onde o coeficiente angular é utilizado para determinar o fluxo (J), além de ser utilizada a área de permeação (A_p) de acordo com a Equação 4. Na qual, $A_p = 7,373 \text{ cm}^2$ (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010)

$$J = \frac{\Delta m}{\Delta t} \times \frac{1}{A_p} \quad (4)$$

Fonte: (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010)

Com base no valor do fluxo (J) é possível calcular a P_w através dos parâmetros: ΔPv de acordo com as médias das temperaturas (T) medidas durante a realização do ensaio e das espessuras dos filmes (e) através da Equação 5.

$$J = P_w \frac{\Delta Pv (T)}{e} \quad (5)$$

Fonte: (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010)

Para obter a unidade de P_w em termos de $\text{cm}^2 \text{ s}^{-1}$ alguns rearranjos foram efetuados. Fez-se o uso da equação dos gases ideais e do termo $\Delta Pv/RT$, onde R é a constante dos gases 62,364 torr L K⁻¹ mol⁻¹ como mostrado na Equação 6. Considerando a massa molar da água (18,02 gmol⁻¹) nos cálculos.

$$J = P_w \frac{\Delta Pv (T)}{RTe} \quad (6)$$

Fonte: (MORELLI; RUVOLO FILHO, 2010)

IV.5.11 Análise Elementar.

O teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi determinado usando um analisador elementar EA1110- CHN/O da CE Instruments. O teor de proteína (%) das amostras foi calculado multiplicando o teor de nitrogênio (%) por 6,25 (KAUSHIK *et al.*, 2017; RAZMKHAH *et al.*, 2016)

IV.5.10 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Fraturas dos filmes, blendas e nanocompósitos foram analisadas por MEV. O equipamento utilizado foi um microscópio eletrônico de varredura modelo Vega3 da TECAN. As amostras foram submetidas a fratura após imersão em nitrogênio líquido e posteriormente metalizadas com ouro. As superfícies dos filmes de goma de linhaça foram analisadas quantitativamente pelo sistema EDS acoplado, equipado com um detector x-act da Oxford Instruments.

IV.5.11 Ensaio Mecânico

Para o ensaio mecânico sob tração dos filmes, blendas e nanocompósitos foram realizadas medidas de espessura com um micrômetro digital ZAAS com precisão de 0,001 mm. A espessura foi medida em 5 pontos e o valor médio foi utilizado. Para o ensaio de tração as amostras foram cortadas em tiras retangulares ($1 \times 9 \text{ cm}^2$) usando um cortador de lâmina de marca Votter. Os parâmetros de Tensão na ruptura (σ), elongação na ruptura (ϵ) e módulo de Young (E) foram determinados destes filmes. O ensaio foi realizado a temperatura ambiente utilizando uma máquina universal de ensaio mecânico Instron modelo 5982 a uma velocidade de 25 mm/min e distância entre as garras de 5 cm de acordo com a norma ASTM D 882-02, e, célula de carga de 5,0 kN. Foram ensaiadas 10 amostras para cada formulação e os resultados médios foram apresentados.

A tensão na ruptura (MPa) foi determinada dividindo a carga máxima (N) pela área da seção transversal inicial (mm^2) dos filmes. Dividindo-se os valores de extensão pela distância entre garras (50 mm) de cada amostra e multiplicando-se por

100, foi obtida a porcentagem de elongação na ruptura (%). O módulo de Young (Mpa/%) foi determinado a partir da região linear da curva de tensão-deformação.

V - RESULTADOS E DISCUSSÃO

V.1 Aspecto visual dos filmes

Os filmes de ágar obtidos apresentaram-se transparentes, maleáveis e com boa homogeneidade. Já os filmes de goma de linhaça em geral apresentaram-se amarelados e bastante flexíveis. No caso do filme $GL_{GLI/GLA/HCl}$ observou-se uma textura mais pegajosa. As blendas apresentaram maior transparência a medida que era incorporado ágar na mistura. Os nanocompósitos obtidos apresentaram uma aparência homogênea, sem aglomerados macroscópicos.

As imagens dos filmes de goma de linhaça, ágar e nanocompósitos obtidos são apresentados na Figura 10.

Figura 10. Imagens dos filmes de goma de linhaça, ágar e nanocompósitos



Fonte. A autora.

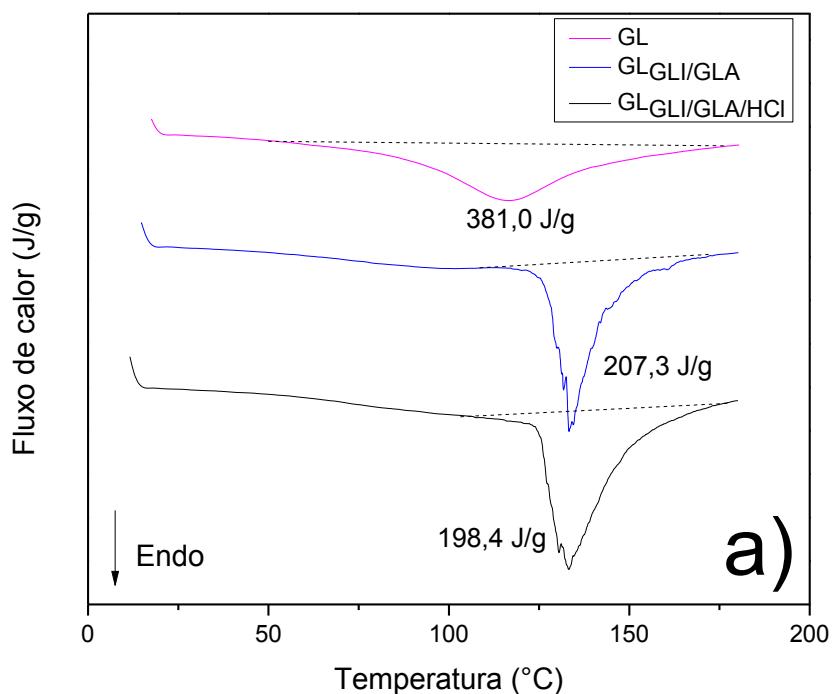
Filmes de GL e AG (sem adição de aditivos) não foram apresentados na imagem devido ao difícil manuseio dos mesmos. Essas amostras se mostraram completamente quebradiças quando dobradas ou cortadas.

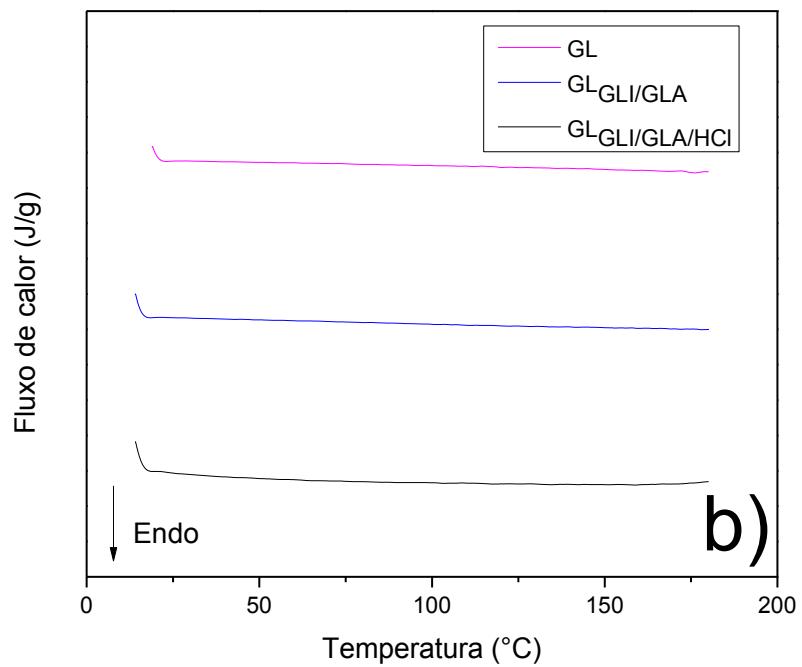
V.2 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

A técnica de calorimetria exploratória diferencial mede a diferença de energia (fluxo de calor) fornecida à substância e ao material de referência utilizando uma programação controlada de temperatura (ROCHA; REAL, 1991).

A técnica permite a avaliação de possíveis interações entre a mistura de polímeros e aditivos através do aparecimento, deslocamento ou desaparecimento de eventos endotérmicos ou exotérmicos e/ou variações de valores de entalpia (PERES-FILHO *et al.*, 2011). O estudo de DSC para os filmes de goma de linhaça e ágar são apresentados nas Figuras 11 e 12.

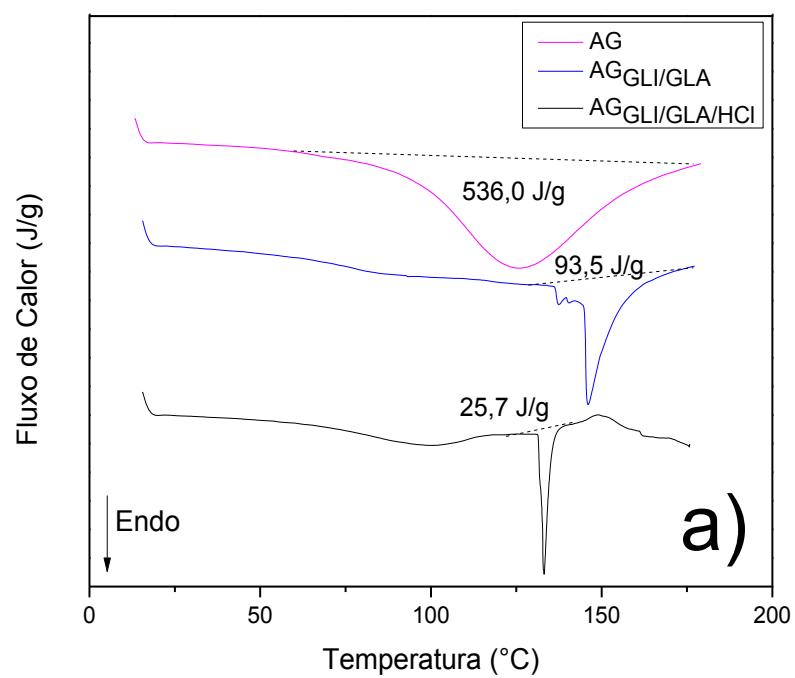
Figura 11. Curvas de DSC para os filmes de goma de linhaça de diferentes formulações (a) primeira varredura (b) segunda varredura.

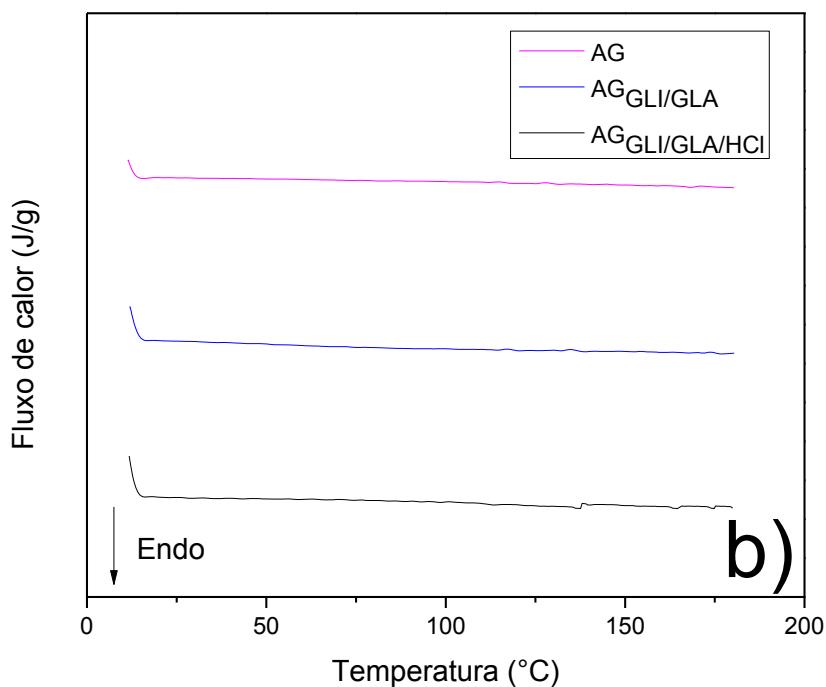




Fonte: A autora.

Figura 12. Curvas de DSC para os filmes de ágar de diferentes formulações (a) primeira varredura (b) segunda varredura.





Fonte: A autora.

As curvas térmicas apresentadas nas Figuras 11 e 12 foram realizadas em um intervalo de temperatura de -15 a 180°C. Os termogramas de DSC dos filmes apresentaram um pico endotérmico largo ($\Delta H = 381,0 \text{ J g}^{-1}$) com uma temperatura máxima do pico em 116°C para o filmes GL (Figura 11a) e em 125°C ($\Delta H = 536,0 \text{ J g}^{-1}$) para o filme de AG (Figura 12a). Esse pico pode ser atribuído a saída de água adsorvida na estrutura devido a natureza hidrofílica dos grupos funcionais dos polímeros.

Os eventos endotérmicos observados para os filmes GL_{GLI/GLA} e GL_{GLI/GLA/HCl} (Figura 11a) apresentaram-se acentuados e estreitos com uma temperatura máxima do pico em torno de 133°C com um consumo de energia de 207,3 J g^{-1} e 198,4 J g^{-1} respectivamente. Para os filmes AG_{GLI/GLA} ($\Delta H = 93,5 \text{ J g}^{-1}$) e AG_{GLI/GLA/HCl} ($\Delta H = 25,7 \text{ J g}^{-1}$) (Figura 12a) esse comportamento também foi observado.

A presença de picos mais estreitos e acentuados em ambos os casos demonstra a existência de um tipo de organização distinta da observada no primeiro caso (picos largos) e o menor consumo de energia pode ser atribuído a presença de moléculas de água ligadas fortemente à estrutura do polímero, porém em menor quantidade. Outro aspecto observado foi a ausência destes eventos térmicos durante a segunda varredura (Figura 11b e 12b) na qual, a presença de água e a memória térmica do sistema foram eliminados no primeiro aquecimento.

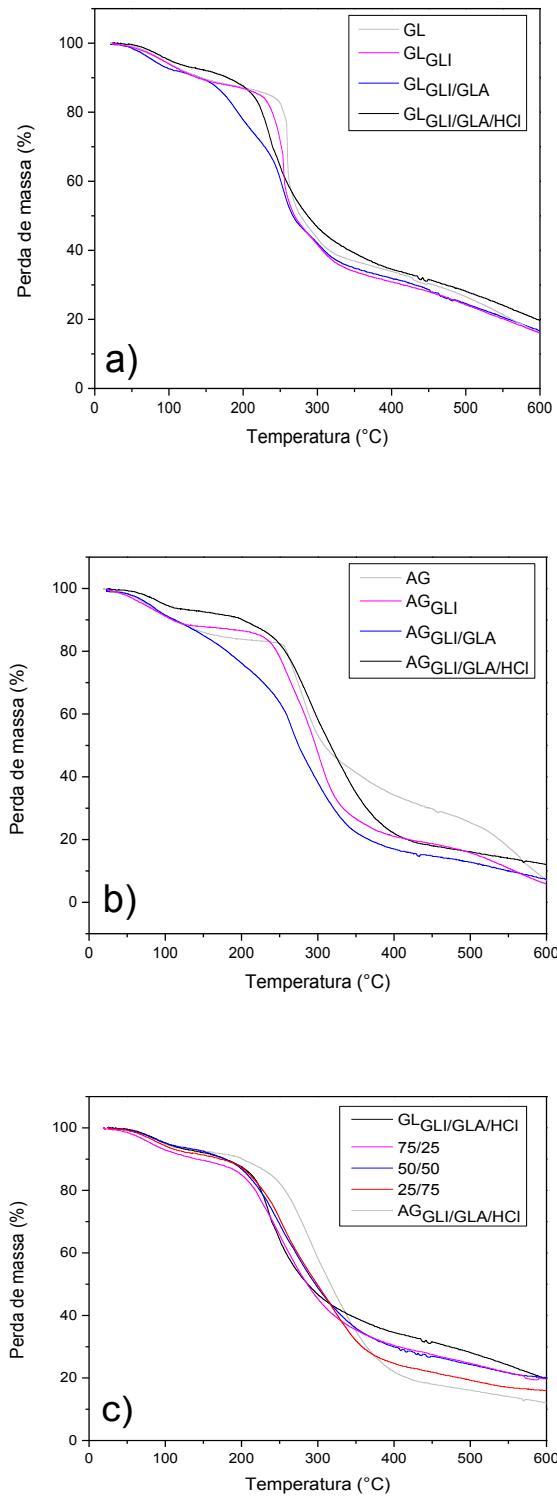
Polissacarídeos contêm espaços internos nos quais as moléculas de água podem penetrar e cristalizar. O volume e a forma desses espaços mudam conforme a reticulação, e essa mudança pode causar irregularidades na estrutura cristalina e no teor de umidade (GLIKO-KABIR; PENHASI; RUBINSTEIN, 1999).

V.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica é definida como o estudo da variação na massa em função da temperatura, tempo e/ou atmosfera dispondo de uma balança sensível (SPIER, 2005). Com essa técnica foi possível verificar se o processo de reticulação interferiu na estabilidade térmica dos filmes e blendas obtidos em função da perda de massa com o aumento da temperatura.

As curvas termogravimétricas dos filmes e blendas estão apresentados na Figura 13.

Figura 13. Curvas termogravimétricas para os filmes de (a) goma de linhaça, (b) ágar e c) blendas (GL/AG).



Fonte: A autora.

Os valores da temperatura inicial de degradação (Tonset) e da temperatura máxima de degradação (Tmax) são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5. Temperatura inicial de degradação (Tonset), temperatura máxima de degradação (Tmax) e porcentagem de resíduo (% resíduo) para os filmes e blendas GL/AG.

Formulação	Tonset (°C)	Tmax (°C)	% resíduo
GL	256	260	16
GL_{GLI}	241	252	16
GL_{GLI/GLA}	160	253	16
GL_{GLI/GLA/HCl}	209	235	20
AG	255	272	7
AG_{GLI}	244	302	6
AG_{GLI/GLA}	230	264	7
AG_{GLI/GLA/HCl}	237	290	13
75/25	204	241	20
50/50	200	256	20
25/75	211	251	16

Fonte: A autora.

O primeiro evento térmico dos filmes de biopolímeros é atribuído a evaporação de água. Os demais eventos de perda de massa para os filmes de GL e AG estão relacionados com processos complexos de degradação das cadeias macromoleculares além da degradação dos aditivos adicionados.

Com a adição de glicerol (filmes GL_{GLI} e AG_{GLI}) houve uma diminuição da estabilidade térmica das amostras. No entanto, essa diminuição é mais intensa quando houve adição do agente reticulante (filmes GL_{GLI/GLA} e AG_{GLI/GLA}), o que não era o esperado sugerindo uma reticulação insuficiente, porém em meio ácido os filmes GL_{GLI/GLA/HCl} e AG_{GLI/GLA/HCl} apresentaram temperaturas iniciais de degradação superiores. O aumento da estabilidade térmica pode ser atribuído a uma maior eficiência no processo de reticulação com a presença de ácido.

A adição de GL na matriz de AG não provocou alterações no perfil das curvas de degradação térmica das blendas, porém deslocou a temperatura inicial de degradação para limites inferiores.

Maiores teores de resíduos foram obtidos para os filmes contendo maior porcentagem de linhaça e pode estar associado a presença de minerais na goma. Mazza e colaboradores (1989) relataram a presença de potássio, cálcio, fósforo e magnésio na extração de goma. Portanto os níveis mais elevados de resíduos para o filmes obtidos em meio ácido pode ser atribuído a formação de sais.

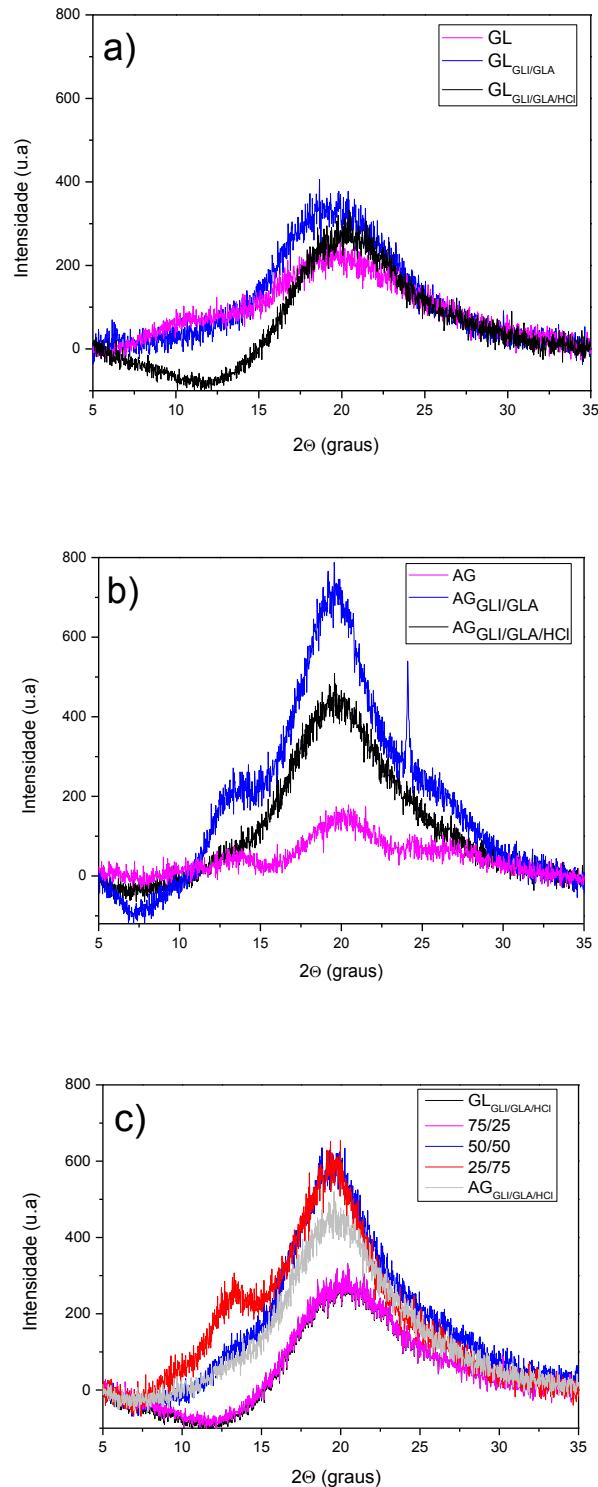
V.4 Difração de Raios – X

A técnica de difratometria de raios - X permite realizar estudos morfológicos em materiais, determinando sua estrutura cristalina e o percentual de cristalinidade. Quando os raios - X interagem com um material cristalino eles geram um padrão de difração. Quanto mais estruturas cristalinas tridimensionais nos materiais, mais intensos, pontiagudos e estreitos serão os picos no difratograma. A parcela amorfã gera picos denominados “halos” mais largos e menores dependendo da quantidade presente desta fração (NETO, 2003).

Macromoléculas também podem formar estruturas cristalinas como nos materiais inorgânicos. Para isso é necessário que ele apresente certas características moleculares, como um alto nível de organização das unidades repetitivas, tanto do ponto de vista de composição quanto de estereoquímica (NETO, 2003). São exemplos de estruturas cristalinas em macromoléculas os monocristais (KISSEL *et al.*, 2014), os esferulitos (LUGITO; WOO, 2016), estruturas do tipo Shish Kebab (GEORGE; TUCKER, 1975) entre outras.

Na Figura 14, são apresentados os padrões de difração de raios -X para os filmes de ágar, goma de linhaça e blendas.

Figura 14. Difratogramas de raios-x dos filmes de (a) goma de linhaça (b) ágar e (c) das blendas (GL/AG).



Fonte: A autora.

Analizando os difratogramas de raios-X da Figura 14, verifica-se um padrão de difração difuso característico de material predominantemente amorfó para os filmes e

para as blendas. Este padrão apresenta dois halos bem distintos um em 2θ aproximadamente 20° e o outro em 13° , conforme visualizado na Figura 14a (GL) e Figura 14b (AG). O halo a 20° é atribuído ao halo de van der Waals devido as interações do tipo van der Waals dos átomos entre as cadeias poliméricas, e o baixo van der Waals (13°) que pode ser atribuído ao paralelismo das cadeias (BALTA-CALLEJA, VONK, 1989).

Para as amostras reticuladas em meio ácido ($\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ e $\text{AG}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$) verificou-se uma diminuição na intensidade do halo baixo van der Waals, sendo um indicativo da redução de ordem bidimensional. No caso da amostra $\text{GL}_{\text{GLI/GLA}}$ (Figura 14b) o halo de van der Waals (20°) tornou-se mais intenso e mais estreito em comparação as demais amostras, sendo um grande índicio de regiões mais organizadas.

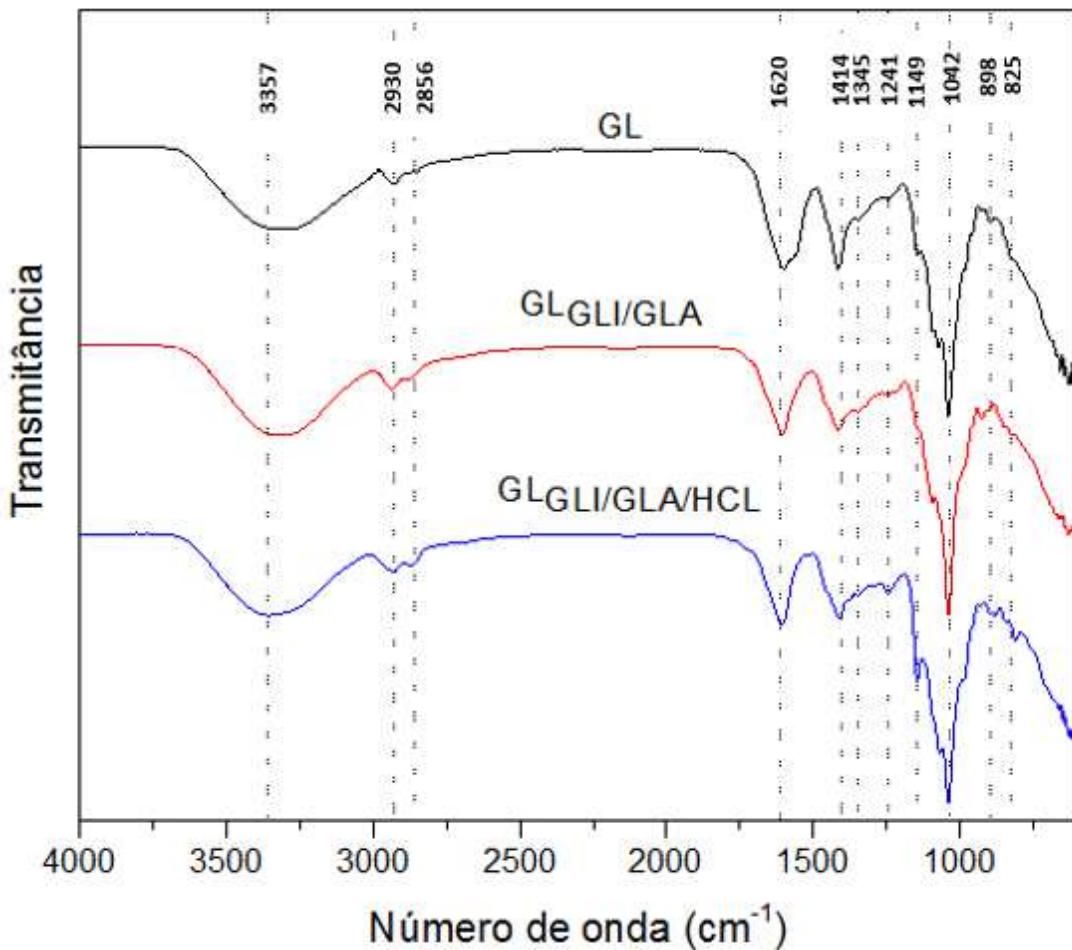
Os perfis dos difratogramas para as amostras $\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ e a blenda 75/25 se sobrepuiseram, e o halo referente ao baixo van der Waals não é visto, podendo ter desaparecido ou deslocado a ângulos mais baixo. Para as amostras 50/50 e 25/75 observa-se um aumento na intensidade do pico principal em 20° em comparação aos difratogramas dos filmes controles ($\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ e $\text{AG}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$). Essas observações podem ser devido a uma sobreposição de perfis dos polímeros individuais.

V.5 Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier (ATR – FTIR)

Espectroscopia de Infravermelho é o estudo da interação entre a luz infravermelha e os materiais. Nesta técnica, a radiação infravermelha é passada através de uma amostra, onde algumas das radiações infravermelha são absorvidas e o restante é transmitido. O espectro resultante representa a impressão digital molecular da amostra em que os picos de absorção correspondem às frequências de vibrações entre as ligações químicas dos átomos que constituem o material (SKOOG *et al.*, 2002).

A espectroscopia na região do infravermelho foi utilizada a fim de caracterizar os grupos funcionais das amostras e o surgimento de novos grupos após a reticulação com glutaraldeído. Os espectros de ATR- para os filmes de ágar (Figura 15), goma de linhaça (Figura 16) e blendas (Figura 17) são apresentados abaixo.

Figura 15. Espectros de ATR-FTIR dos filmes de goma de linhaça.



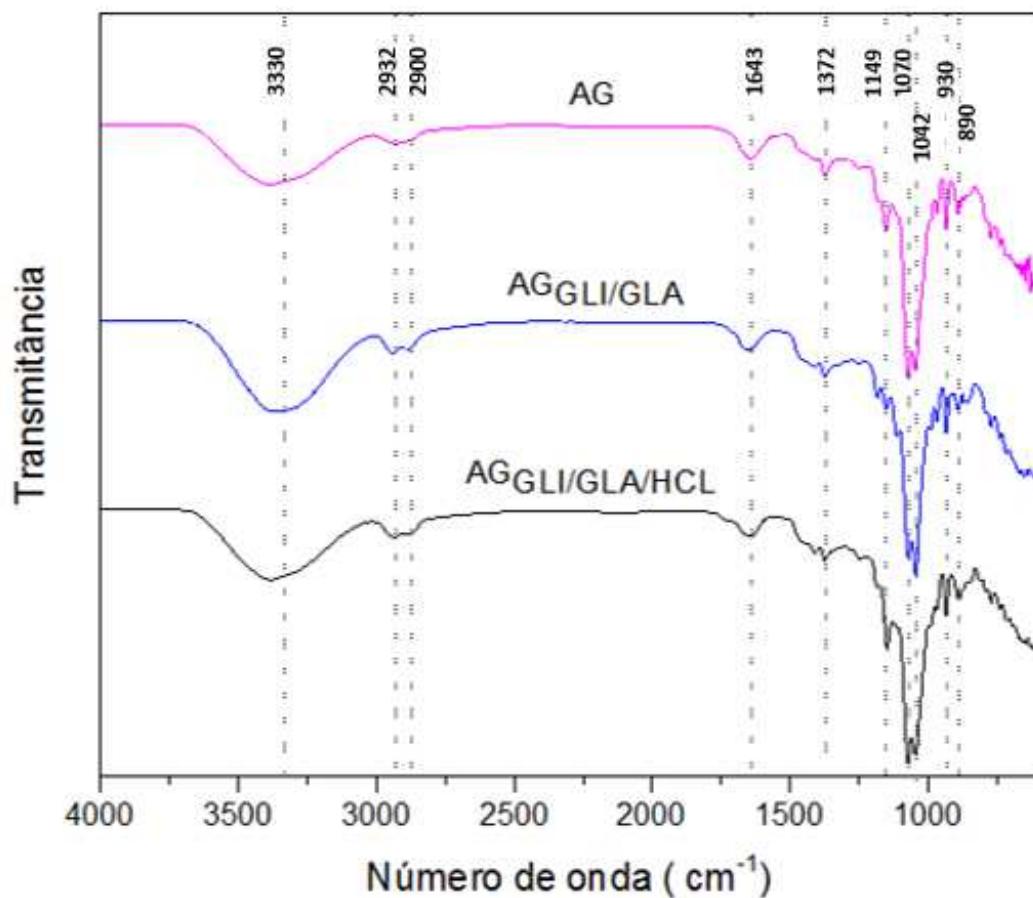
Fonte. A autora.

Goma de linhaça (GL) tem uma ampla absorção a 3357 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento de grupos hidroxilas. Absorção em torno de 2930 cm⁻¹ foi atribuído à ligação C-H de grupos CH₂-CH₃ de cadeias alifáticas. O correspondente estiramento simétrico foi observado em 2856 cm⁻¹. (BURGOS-DÍAZ *et al.*, 2016). O pico em 1620 cm⁻¹ no espectro é característico de vibrações de alongamento C=O do ácido galacturônico e contribuição da deformação ângular das moléculas de água. Enquanto as vibrações do tipo “tesoura” de –CH₂ e ligações –OH contribui para sinais em 1414 cm⁻¹ e 1345 cm⁻¹ respectivamente. Vibrações de alongamento simétricos de C-O-C apareceu a 1241 cm⁻¹. Uma forte absorvância a 1042 cm⁻¹ é atribuída às vibrações de alongamento assimétrico em ligações C-O-C.

A banda em 1149 cm⁻¹ corresponde a ligação glicosídica C-O-C (PAWLAK,

MUCHA, 2003) apresentada para o filme GL_{GLI/GLA/HCl} que sugere aumento de ligações C-O-C entre os polissacáridos devido à reticulação com glutaraldeído. Vibrações de alongamento das ramificações da GL produz linhas de absorção do espectro em 898 e 825 cm⁻¹ (LIU, JUN *et al.*, 2016).

Figura 16. Espectros de ATR -FTIR dos filmes de ágar.

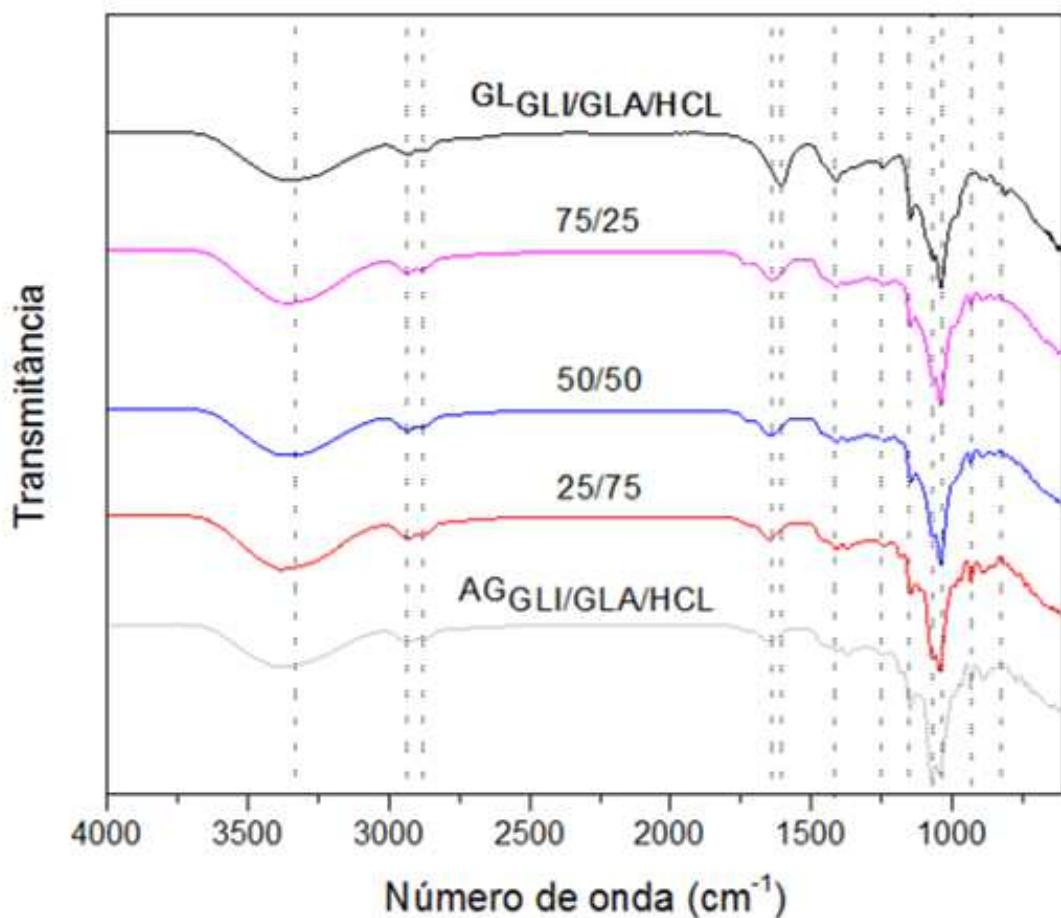


Fonte: A autora.

O filme de ágar (AG) mostrou banda de absorção larga a cerca de 3330 cm⁻¹, que é atribuída ao estiramento dos grupos hidroxilas. O pico em torno de 2932 cm⁻¹ foi observado devido ao estiramento de C-H simétricos. O pico em 2900 cm⁻¹ é atribuído a C-H de grupos metoxilos. A posição do pico a 1643 cm⁻¹ é devido ao estiramento de vibração do grupo carbonila e contribuição da deformação ângular das moléculas de água. O pico a 1372 cm⁻¹ deveu-se a um grupo éster sulfato e

890 cm⁻¹ é atribuído para C-H de carbonos residuais de β-galactose. Banda em 1149 cm⁻¹ corresponde a ligação glicosídica C-O-C. O pico em 1042 cm⁻¹ corresponde a presença de éster assimétrico na estrutura. O pico intenso em 1070 cm⁻¹ e 930 cm⁻¹ estão associados com as pontes de 3,6-anidro-galactose (SHANKAR; REDDY; RHIM, 2015; TIAN *et al.*, 2011).

Figura 17. Espectros de ATR-FTIR das blendas.



Fonte: A autora.

Espectros semelhantes foram observados para as blendas. Esperava-se poucas modificações nos espectros para os filmes e blendas devido as reticulações, uma vez que, as pontes formadas pelo glutaraldeído contêm apenas ligações CH₂-CH₂ e ligações de éter (-C-O-C-), ambas pré-existentes na estrutura dos

polissacarídeos (MONTEIRO, 2009). Bao e seus colaboradores (2008) não evidenciaram modificações nas estruturas de ágar que fossem observadas no infravermelho após a reticulação de ágar com glutaraldeído.

V.6 Interações dos filmes e blendas com água e influência da adição NC

Bioplásticos apresentam várias vantagens em relação a polímeros sintéticos, mas a sua aplicação é limitada pela sua alta afinidade com água. A interação desses bioplásticos com a água fornece informações valiosas para caracterização do filme e direciona sua aplicação (CERQUEIRA *et al.*, 2012).

Para aplicação como embalagem alimentícia, por exemplo, é necessário manter ou estender o prazo de validade de um determinado produto. Nesse caso a solubilidade, propriedades de barreira e absorção de água são critérios importantes a serem analisados.

Bioplásticos com permeabilidade ao vapor de água, alta absorção de água e alta solubilidade em água, podem ser empregados na aplicação de produtos que necessitam de hidratação prévia para sua utilização, como é o caso da liberação controlada de fertilizante e cobertura de sementes, que necessitam de rápida absorção de água para germinarem (GUIMARÃES JÚNIOR, 2015).

Foi analisado a interação dos filmes e blendas antes e após a reticulação e como a adição de nanocristais de celulose afeta nas propriedades desses materiais.

V.6.1 Solubilidade

Consequência da natureza hidrofílica, polissacarídeos desintegram-se rapidamente em água. Neste sentido foi realizado o teste de solubilidade para avaliar a resistência desses materiais em meio aquoso.

Na Tabela 6 estão apresentados os resultados de solubilidade para os filmes, blendas e nanocompósitos.

Tabela 6. Solubilidade dos filmes, blendas e nanocompósitos em água.

Formulação	Solubilidade (%)
GL	100
GL_{GLI}	100
GL_{GLI/GLA}	100
GL_{GLI/GLA/HCl}	52,6 ± 1,30
GL 2%NC	25,9 ± 1,17
GL 4%NC	20,8 ± 0,45
GL 8%NC	42,8 ± 0,04
AG	42,7 ± 0,91
AG_{GLI}	73,3 ± 0,49
AG_{GLI/GLA}	60,8 ± 0,73
AG_{GLI/GLA/HCl}	59,7 ± 0,83
AG 2% NC	62,1 ± 0,44
AG 4% NC	60,5 ± 0,23
AG 8% NC	62,4 ± 1,03
75/25	50,5 ± 0,08
75/25 2% NC	68,7 ± 1,06
75/25 4% NC	63,2 ± 0,05
75/25 8% NC	45,6 ± 0,89
50/50	51,1 ± 0,86
50/50 2% NC	72,5 ± 0,39
50/50 4% NC	66,7 ± 0,63
50/50 8% NC	59,1 ± 1,23
25/75	49,4 ± 0,82
25/75 2% NC	75,6 ± 1,02
25/75 4% NC	69,2 ± 0,65
25/75 8% NC	61,7 ± 0,29

Fonte: A autora.

Os resultados apresentados na Tabela 6 mostraram que a adição de glicerol aumentou a solubilidade dos filmes de AG_{GLI} devido ao caráter hidrofílico do plastificante inserido. Não observou diferença na solubilidade entre os filmes AG_{GLI/GLA}

e AG_{GLI/GLA/HCl}, porém a porcentagem solubilizada para esses filmes foram menores comparadas ao filme AG_{GLI} (73,3 %) possivelmente devido inserção de ligações cruzadas na estrutura.

Os filmes de goma de linhaça GL, GL_{GLI} e GL_{GLI/GLA} se mostraram completamente solúveis em água, porém na presença de ácido (GL_{GLI/GLA/HCl}) o filme apresentou uma redução significativa de 100% para 52,6 %. As blendas apresentaram valores de solubilidade intermediários aos obtidos pelos filmes controles de cada componente. A redução da solubilidade dos filmes pode estar condizente com o processo de reticulação onde o aumento da densidade das ligações cruzadas diminui a solubilidade do material em meio aquoso. Não foram encontrados trabalhos na literatura que demonstram a redução da solubilidade de filmes de goma de linhaça com glutaraldeído em meio ácido.

A inserção de NC contribuiu para redução da solubilidade de todos os nanocompósitos de GL. Menores porcentagens de material solúvel foram obtidos para as formulações contendo menores quantidades de NC como no caso dos nanocompósitos GL_{2%NC} e GL_{4%NC} que apresentaram solubilidade de 25,9% e 20,8% respectivamente.

Todas as blendas apresentaram uma tendência de redução da solubilidade com aumento da adição de NC. Segundo Slavutsky e Bertuzzi (2014) a diminuição na solubilidade pela inserção de NC é indicativo de fortes interações destes com a matriz. Essas interações proporcionam estabilidade e resistência aos nanocompósitos obtido.

Para os filmes de ágar a inserção de nanocristais apresentou aumento da solubilidade. As nanopartículas adicionadas a essa formulação podem dificultar a formação de ligações cruzadas na matriz, reduzindo a eficiência do processo de reticulação.

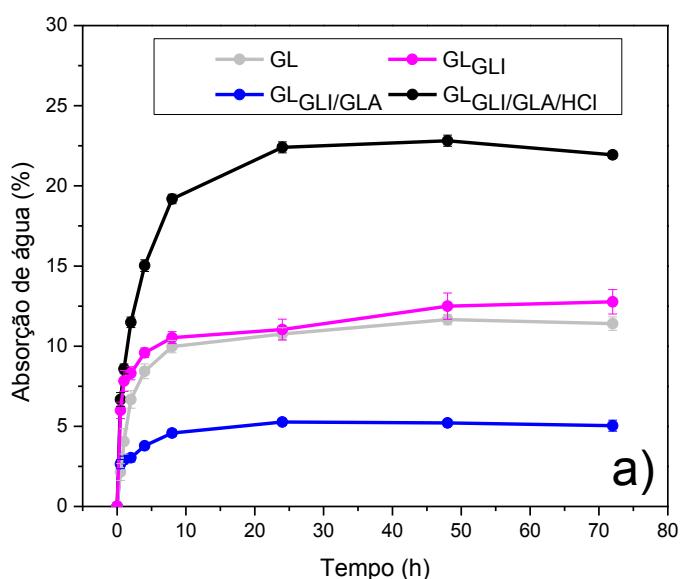
V.6.2 Absorção de água

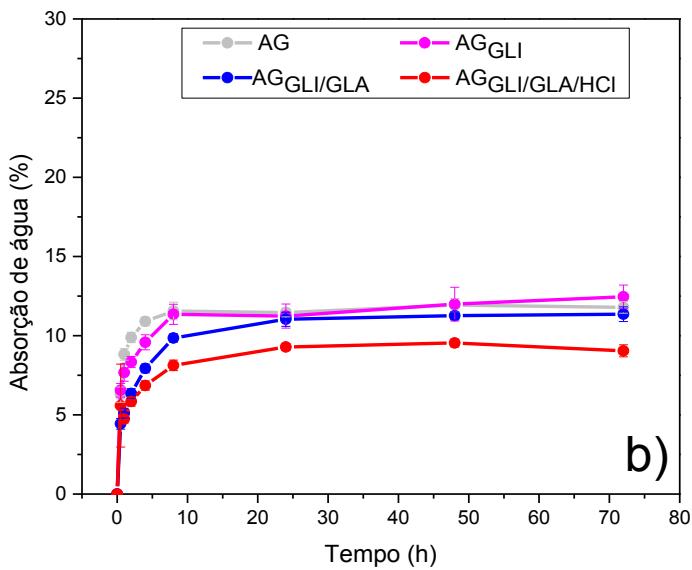
Quando um determinado material é exposto a umidade, ele perde ou ganha água para ajustar sua própria umidade a uma condição de equilíbrio com o ambiente. Isto ocorre quando a pressão de vapor de água na superfície do material se iguala à pressão de vapor de água do ar que o envolve (TREYBALL, 1968).

Portanto, é através das isotermas de sorção que é possível avaliar a atividade da água, sendo que uma isoterma é uma curva que descreve, em umidade específica, a relação de equilíbrio de uma quantidade de água sorvida por componentes do material em estudo a uma dada temperatura. Esta relação depende da composição química do material avaliado como gordura, amido, açúcar, proteínas, etc (PARK; BIN; REIS BROD, 2001).

As curvas cinéticas de absorção de água para os filmes, blendas e nanocompósitos com 8% de NC estão apresentadas nas Figuras 18, 19 e 20. Os conjuntos de dados obtidos para todas as outras formulações encontram-se dispostos na Tabela 7.

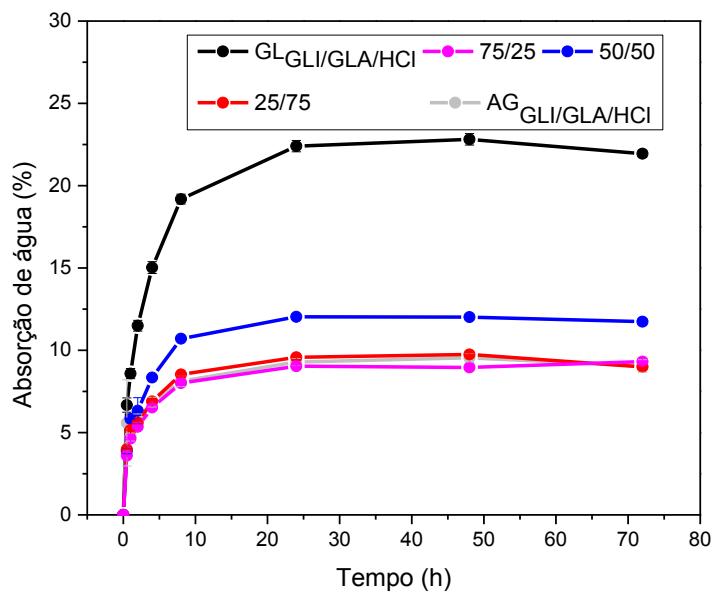
Figura 18. Curvas cinéticas de absorção de água para os filmes de (a) goma de linhaça e (b) ágar.





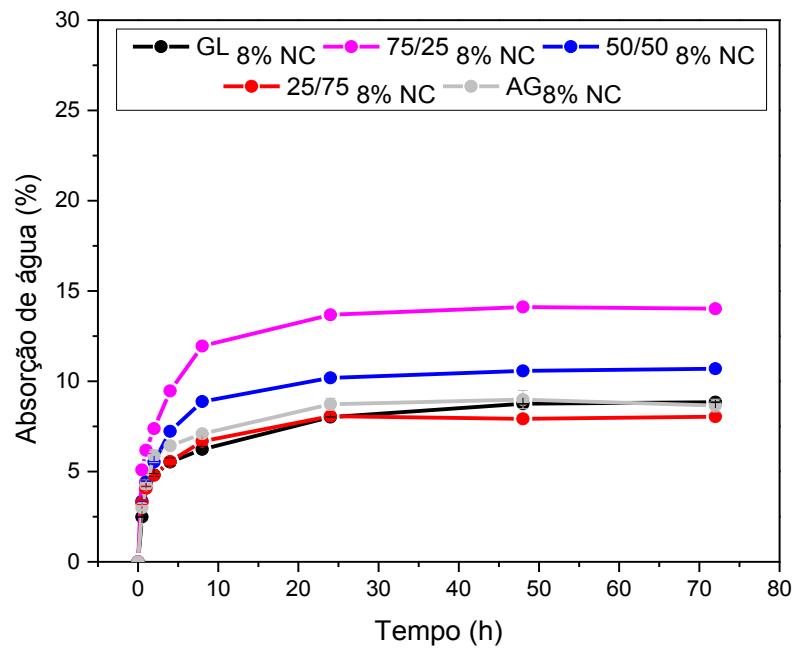
Fonte: A autora.

Figura 19. Curvas cinéticas de absorção de água para os filmes controles e blendas (GL/AG).



Fonte: A autora.

Figura 20. Curvas cinéticas de absorção de água para os nanocompósitos.



Fonte: A autora.

Tabela 7. Valores da porcentagem de água absorvida para filmes, blendas e nanocompósitos.

Formulação	Absorção de água (%)
GL	11,4 ± 0,41
GL_{GLI}	12,8 ± 0,76
GL_{GLI/GLA}	5,04 ± 0,34
GL_{GLI/GLA/HCl}	21,9 ± 0,22
GL 2%NC	7,13 ± 0,21
GL 4%NC	6,83 ± 0,08
GL 8%NC	8,84 ± 0,02
AG	11,8 ± 0,36
AG_{GLI}	12,4 ± 0,73
AG_{GLI/GLA}	11,3 ± 0,46
AG_{GLI/GLA/HCl}	9,04 ± 0,38
AG 2% NC	12,3 ± 0,55
AG 4% NC	11,5 ± 0,40
AG 8% NC	8,65 ± 0,35
75/25	8,99 ± 0,05
75/25 2% NC	8,45 ± 0,43
75/25 4% NC	7,46 ± 0,64
75/25 8% NC	14,0 ± 0,03
50/50	11,7 ± 0,19
50/50 2% NC	8,31 ± 0,34
50/50 4% NC	7,45 ± 0,51
50/50 8% NC	10,7 ± 0,04
25/75	9,31 ± 0,02
25/75 2% NC	10,8 ± 0,41
25/75 4% NC	10,3 ± 0,08
25/75 8% NC	8,04 ± 0,01

Fonte: A autora.

No geral filmes, blendas e nanocompósitos atingiram o equilíbrio entre dois e três dias. Pode ser observado que filmes contendo glicerol (GL_{GLI}) e (AG_{GLI}) apresentaram um pequeno aumento na absorção comparado aos filmes puros (GL e AG), provavelmente devido a hidrofilicidade também apresentada pelo agente plastificante. Com a adição de glutaraldeído houve uma diminuição no valor de absorção de água mais relevante para o filme contendo glicerol de 12,8% para 5,04 %. Com a adição de ácido o filme $GL_{GLI}/GLA/HCl$ apresentou um aumento de 4 vezes na absorção de água, o que não era esperado devido a possível inserção de ligações cruzadas na estrutura. Já com a adição de NC houve uma redução considerável na absorção de água para todas as quantidades adicionadas no filme controle de GL .

A formulação com maior absorção de água ($GL_{GLI}/GLA/HCl$) apresenta potencial para revestimentos de sementes para aplicação controlada de fertilizantes, onde é necessário maiores taxas de hidratação.

Para o filme AG_{GLI}/GLA com adição de ácido ($AG_{GLI}/GLA/HCl$) observou-se redução no valor de absorção de 11,3 % para 9,04 % e não apresentou redução considerável na absorção de água para o nanocompósito obtido.

Neste sentido, tanto a inserção de ágar quanto a inserção de NC provoca diminuição da absorção de água, porém nenhuma tendência é observada em relação a quantidade de NC adicionado.

V.6.3 Ângulo de contato

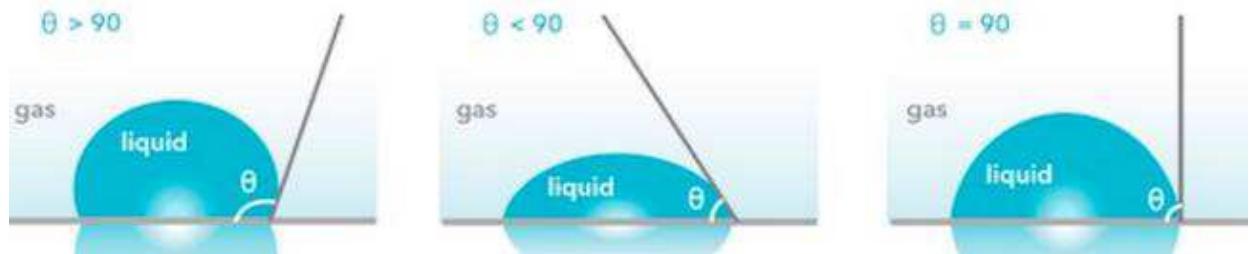
A molhabilidade de uma superfície, macroscopicamente é caracterizada por um parâmetro chamado ângulo de contato (θ), que leva em consideração a medida do quanto o líquido pode espalhar-se sobre uma superfície em contato direto e é medido entre a linha tangencial da gota na interface com a superfície sólida (BARNES; GENTLE, 2005).

Uma superfície pode apresentar diferentes características, dependendo de sua natureza física, como tensão superficial ou dependendo da rugosidade e topologia da superfície. Ela pode ser hidrofílica, hidrofóbica, super-hidrofílica ou super-hidrofóbica (YAO; HE, 2014).

Para o ângulo de contato (θ) maior que 90° a superfície é dita como hidrofóbica, se menor que 90° é dita hidrofílica, se maior que 150° é super-hidrofóbica e se abaixo

de 5° é super-hidrofílica (YAO; HE, 2014). Uma ilustração da formação da gota sobre a superfície é apresentada na Figura 21.

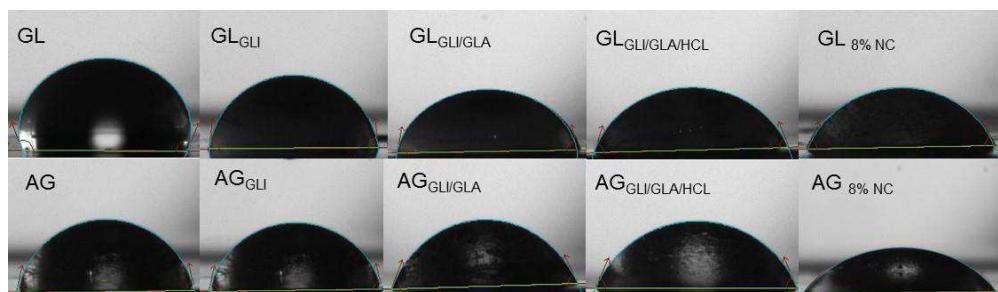
Figura 21. Ilustração do ângulo de contato entre a gota de água e a superfície em avaliação.



Fonte: (BIOLIN SCIENTIFIC, 2016)

A Figura 22 apresenta as imagens de ângulo de contato para os filmes e nanocompósitos de ágar e goma de linhaça. Os valores dos ângulos de contato para todas as formulações são apresentados na Tabela 8.

Figura 22. Imagens de ângulo de contato para os filmes de goma de linhaça, ágar e nanocompósitos.



Fonte: A autora.

Tabela 8. Valores de ângulo de contato obtidos para os filmes, blendas e nanocompósitos

Formulação	Ângulo de contato (θ)
GL	107 ± 0,83
GL_{GLI}	82 ± 0,56
GL_{GLI/GLA}	80 ± 0,64
GL_{GLI/GLA/HCl}	70 ± 0,57
GL 2%NC	50 ± 1,41
GL 4%NC	53 ± 0,70
GL 8%NC	65 ± 0,34
AG	75 ± 0,54
AG_{GLI}	70 ± 0,69
AG_{GLI/GLA}	61 ± 0,98
AG_{GLI/GLA/HCl}	64 ± 1,30
AG 2% NC	52 ± 1,30
AG 4% NC	53 ± 0,89
AG 8% NC	49 ± 0,44
75/25	53 ± 0,91
75/25 2% NC	52 ± 0,94
75/25 4% NC	56 ± 1,04
75/25 8% NC	66 ± 0,52
50/50	63 ± 1,82
50/50 2% NC	57 ± 0,51
50/50 4% NC	58 ± 0,35
50/50 8% NC	59 ± 0,81
25/75	53 ± 0,61
25/75 2% NC	54 ± 1,41
25/75 4% NC	58 ± 0,52
25/75 8% NC	59 ± 1,29

Fonte: A autora.

Kaushik e colaboradores relataram a presença de proteínas solúveis e de óleos na extração da goma de linhaça em água (KAUSHIK *et al.*, 2017). Isso pode contribuir

para um caráter hidrofóbico da goma de linhaça como constatado para o filme de GL que apresentou um ângulo de 107°.

Com a adição de plastificante além de sua interação com a água o espaçamento entre as cadeias se eleva e a difusão de água aumenta (SCRAMIN et al., 2011). A penetração de moléculas de água para o interior do filme também é facilitada, o que leva a uma maior molhabilidade com isso uma diminuição no ângulo de contato é observado para os filmes GL_{GLI} e AG_{GLI}.

O ângulo de contato dos filmes de GL_{GLI/GLA/HCl} foi menor do que para o filme GL_{GLI/GLA} o que não era esperado devido a redução de solubilidade apresentada pela formulação com adição de ácido. Esse resultado entretanto está de acordo com os alto valor de absorção de água obtido para o filme GL_{GLI/GLA/HCl}, vide Tabela 7 (21,9 %).

Uma tendência ao aumento no ângulo de contato com o aumento da quantidade de NC pode ser observado para maioria das formulações, exceto para as formulações de ágar. Os resultados estão de acordo com os dados obtidos a partir do teste de solubilidade.

V.6.4 Permeabilidade ao vapor de água

Processos de permeação são analisados a partir de uma membrana que separa duas fases do fluído (gás, vapor ou líquido) com diferentes potenciais químicos (ALMENAR; AURAS, 2010).

Considera-se que o processo de permeação de gases e vapores através dos espaços intermoleculares do filme plástico, acontece em três etapas: (VAN WILLIGE, 2002)

- 1 – Absorção e solubilização do permeante no polímero;
- 2 – Difusão e absorção do permeante através do polímero devido à ação de um gradiente de concentração;
- 3 – Dessorção e evaporação do permeante na face do polímero;

A difusão envolve o transporte do permeante através das regiões não cristalinas dos polímeros, que ocorre devido à movimentação de segmentos dos polímeros, criando espaços vazios. A primeira e a terceira etapa do processo de permeação dependem da solubilidade do permeante no polímero, ou seja, as forças

de van der Waals entre o permeante e as moléculas do polímero determinam a quantidade do permeante que irá dissolver (VAN WILLIGE, 2002).

Neste ensaio de P_w avaliou-se a diferença de permeabilidade de quatro conjuntos de amostras realizados em diferentes dias, portanto variando a temperatura (T) e consequentemente os valores de ΔP_v . Os valores de temperatura (T), pressão de vapor da água (ΔP_v), espessura (e), variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt), Fluxo (J) e permeabilidade (P_w) foram apresentados na Tabela 9 e 10. Os gráficos obtidos de variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt) são apresentados na Figura 23 para os filmes de goma de linhaça e ágar, blendas e nanocompósitos respectivamente.

Tabela 9. Valores de temperatura (T), pressão de vapor da água (ΔP_v), espessura (e), variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt), Fluxo (J) e permeabilidade (P_w) para filmes e blendas.

Formulação	T (K)	ΔP_v (Torr)	e (cm)	$(\Delta m)/(\Delta t)$ (g/h)	$J \times 10^{-3}$ (g/h.cm ²)	$P_w \times 10^{-4}$ (cm ² /s)	Média P_w (cm ² /s)
GL _{GLI} ¹	294,6	16,20	0,0105	0,0163	2,21	4,08	$4,01 \times 10^{-4} \pm 9,90 \times 10^{-6}$
GL _{GLI} ²			0,0102	0,0164	2,22	3,94	
AG _{GLI} ¹			0,0086	0,0150	2,04	3,06	$3,03 \times 10^{-4} \pm 4,10 \times 10^{-6}$
AG _{GLI} ²			0,0084	0,0150	2,04	3,01	
GL _{GLI/GLA} ¹	294,1	18,66	0,0045	0,0161	2,18	1,47	$1,43 \times 10^{-4} \pm 5,85 \times 10^{-6}$
GL _{GLI/GLA} ²			0,0042	0,0161	2,18	1,39	
GL _{GLI/GLA/HCl} ¹			0,0064	0,0146	1,91	1,92	$1,92 \times 10^{-4} \pm 7,07 \times 10^{-7}$
GL _{GLI/GLA/HCl} ²			0,0066	0,0142	1,92	1,93	
AG _{GLI/GLA} ¹			0,0062	0,0181	2,45	2,30	$2,25 \times 10^{-4} \pm 7,13 \times 10^{-6}$
AG _{GLI/GLA} ²			0,0061	0,0175	2,37	2,20	
AG _{GLI/GLA/HCl} ¹			0,0072	0,0141	1,91	2,10	$2,14 \times 10^{-4} \pm 5,09 \times 10^{-6}$
AG _{GLI/GLA/HCl} ²			0,0074	0,0142	1,92	2,17	
75/25 ¹	294,4	19,01	0,0061	0,0131	1,77	1,62	$1,62 \times 10^{-4} \pm 7,07 \times 10^{-7}$
75/25 ²			0,0059	0,0137	1,85	1,63	
50/50 ¹			0,0072	0,0165	2,24	2,40	$2,42 \times 10^{-4} \pm 3,53 \times 10^{-6}$
50/50 ²			0,0075	0,0161	2,19	2,45	
25/75 ¹			0,0091	0,0150	2,04	2,77	$2,87 \times 10^{-4} \pm 1,48 \times 10^{-5}$
25/75 ²			0,0095	0,0155	2,10	2,98	

* 1 e 2 – referentes as amostras realizadas em duplicata.

Fonte: A autora.

Como observado na Tabela 9 os filmes de GL_{GLI} e AG_{GLI} apresentaram os maiores valores de *Pw*. A medida não foi realizada para o GL e AG sem adição de aditivos devido a fragilidade dos mesmos. A incorporação de glicerol favorece o afastamento das cadeias poliméricas aumentando os interstícios para a difusão das moléculas de água. Na presença de glutaraldeído (GL_{GLI}/GLA e AG_{GLI}/GLA) esse efeito diminui em torno de 64% e 25% respectivamente.

Para os filmes de GL_{GLI}/GLA/HCl observou-se um aumento de aproximadamente 34% na *Pw* quando comparado aos valores para os filmes GL_{GLI}/GLA. Mais uma vez, esse aumento está de acordo com os valores obtidos para as medidas de ângulo de contato e absorção de água que apresenta aumento do permeante na matriz.

A alteração do pH do meio pode ter contribuído aumentando com isso a densidade de ligações cruzadas na estrutura, a qual foi constatada pelo teste de solubilidade. Nesse novo meio, o glicerol em excesso sofre exsudação para a superfície do filme, isso explica a aparência pegajosa de filmes GL_{GLI}/GLA/HCl obtidos em meio ácido e o aumento nos valores de ângulo de contato, absorção de água. Alguns autores relataram esse comportamento de exsudação do plastificante na superfície de filmes (GAO; POLLET; AVÉROUS, 2017; SOARES *et al.*, 2014). O efeito de exsudação do glicerol e consequente aumento da absorção de água é minimizado com a adição de ágar e/ou com adição de NC.

Neste contexto, a forma ácida GL_{GLI}/GLA/HCl (pH = 3,5) obtida neste estudo induziu a formação de estruturas com maior resistência a água, o que corrobora com um maior grau de reticulação. Ao contrário das formulações em GL_{GLI}/GLA (sem correção de pH) que se apresentou completamente solúvel após 24 horas em água.

Os filmes de ágar AG_{GLI}/GLA e AG_{GLI}/GLA/HCl não apresentaram diferenças significativa na *Pw*. A adição de ácido para os filmes de ágar não teve efeito significativo no aumento da reticulação como foi observado também para as medidas de solubilidade, ângulo de contato e absorção de vapor de água, visto que os resultados praticamente não foram alterados. As misturas assumiram valores intermediários aos obtidos para os filmes controles.

Tabela 10. Valores de temperatura (T), pressão de vapor da água (ΔPv) , espessura (e), variação da massa (Δm) em função do tempo (Δt), Fluxo (J) e permeabilidade (Pw) para os nanocompósitos.

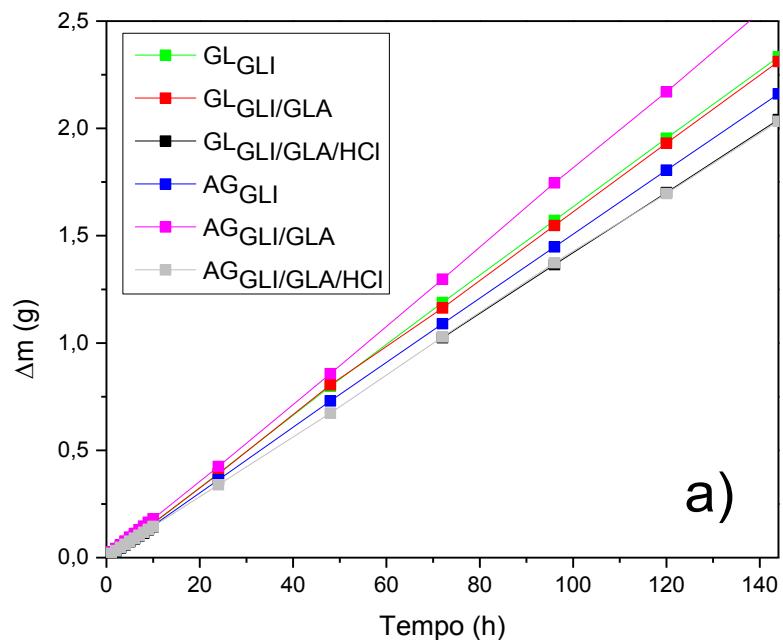
Formulação	T (K)	ΔPv (Torr)	e (cm)	$(\Delta m)/(\Delta t)$ (g/h)	J 10 ⁻³ (g/h.cm ²)	Pw 10 ⁻⁴ (cm ² /s)	Média Pw (cm ² /s)
GL 2% NC ¹	293,5	17,99	0,0068	0,0129	1,75	1,86	$2,17 \times 10^{-4} \pm 1,04 \times 10^{-5}$
GL 2% NC ²			0,0064	0,0131	1,78	1,79	
75/25 2% NC ¹			0,0072	0,0164	2,22	2,50	$2,45 \times 10^{-4} \pm 7,07 \times 10^{-6}$
75/25 2% NC ²			0,0072	0,0157	2,13	2,40	
50/50 2% NC ¹			0,0086	0,0147	1,98	2,69	$2,61 \times 10^{-4} \pm 1,08 \times 10^{-5}$
50/50 2% NC ²			0,0080	0,0148	2,01	2,54	
25/75 2% NC ¹			0,0070	0,0137	1,86	2,05	$2,01 \times 10^{-4} \pm 6,15 \times 10^{-6}$
25/75 2% NC ²			0,0066	0,0139	1,88	1,96	
AG 2% NC ¹			0,0071	0,00714	1,73	2,15	$2,09 \times 10^{-4} \pm 9,26 \times 10^{-6}$
AG 2% NC ²			0,0075	0,0075	1,71	2,02	
GL 4% NC ¹	293,6	18,10	0,0056	0,0122	1,65	1,43	$1,36 \times 10^{-4} \pm 8,77 \times 10^{-6}$
GL 4% NC ²			0,0048	0,0129	1,75	1,30	
75/25 4% NC ¹			0,0077	0,0159	2,16	2,60	$2,65 \times 10^{-4} \pm 7,07 \times 10^{-6}$
75/25 4% NC ²			0,0083	0,0154	2,08	2,70	
50/50 4% NC ¹			0,0082	0,0141	1,911	2,46	$2,47 \times 10^{-4} \pm 2,04 \times 10^{-6}$
50/50 4% NC ²			0,0077	0,0152	2,067	2,49	
25/75 4% NC ¹			0,0077	0,0127	1,17	2,07	$2,08 \times 10^{-4} \pm 1,18 \times 10^{-6}$
25/75 4% NC ²			0,0072	0,0136	1,83	2,01	
AG 4% NC ¹			0,0081	0,0120	1,62	2,04	$1,97 \times 10^{-4} \pm 9,19 \times 10^{-6}$
AG 4% NC ²			0,0070	0,0128	1,70	1,91	
GL 8% NC ¹	293,5	17,99	0,0063	0,0149	2,02	2,02	$1,98 \times 10^{-4} \pm 5,20 \times 10^{-5}$
GL 8% NC ²			0,0064	0,0141	1,91	1,94	
75/25 8% NC ¹			0,0084	0,0152	2,06	2,74	$2,67 \times 10^{-4} \pm 9,90 \times 10^{-6}$
75/25 8% NC ²			0,0082	0,0149	2,03	2,60	
50/50 8% NC ¹			0,0084	0,0137	1,86	2,44	$2,52 \times 10^{-4} \pm 1,15 \times 10^{-5}$
50/50 8% NC ²			0,0088	0,0139	1,87	2,60	
25/75 8% NC ¹			0,0102	0,0119	1,62	2,58	$2,51 \times 10^{-4} \pm 1,03 \times 10^{-5}$
25/75 8% NC ²			0,0094	0,0121	1,64	2,43	
AG 8% NC ¹			0,0080	0,0129	1,75	2,21	$2,31 \times 10^{-4} \pm 1,49 \times 10^{-5}$
AG 8% NC ²			0,0085	0,0134	1,81	2,42	

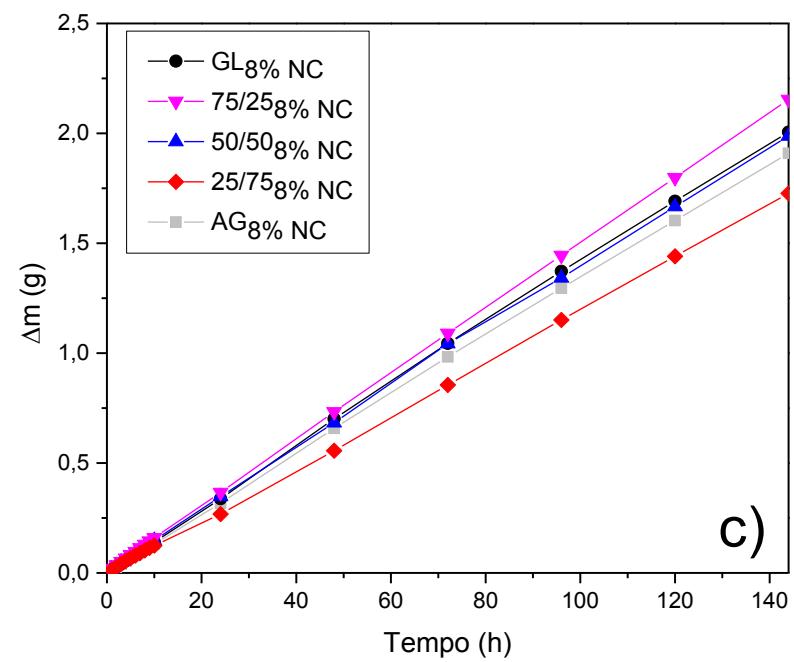
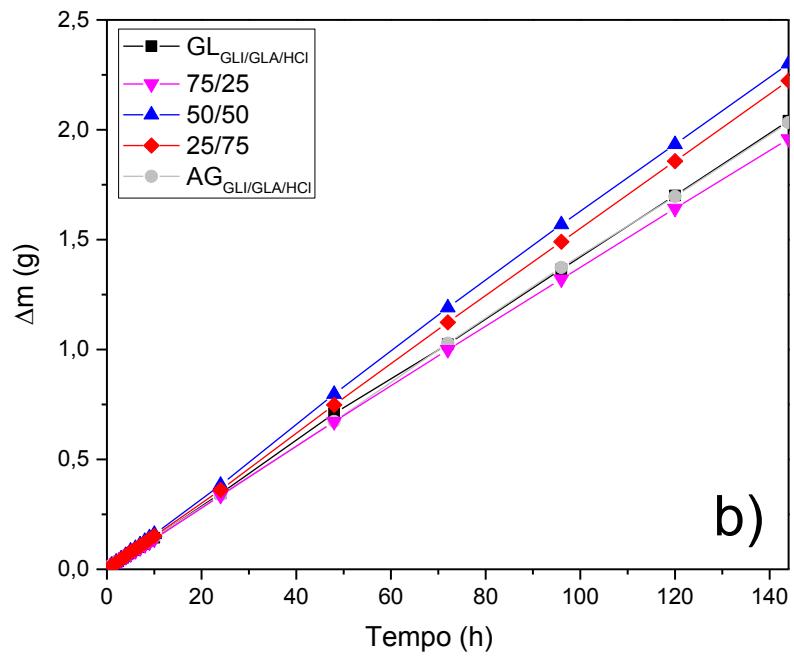
* 1 e 2 – referentes as amostras realizadas em duplicata.

Fonte: A autora.

Para o filme controle de ágar ($AG_{GLI/GLA/HCl}$) e blendas houve uma tendência ao aumento da P_w com a adição de NC. Os resultados de P_w não apresentaram diferenças com a adição de NC para o filme controle de goma de linhaça ($GL_{GLI/GLA/HCl}$). A inserção de cargas hidrofílicas na estrutura e o transporte de gás através do filme depende também da difusividade e caminhos tortuosos para a difusão de moléculas de gás, criados por nanocristais dispersos que aumentam a migração da molécula e, consequentemente, limita a permeabilidade (LE CORRE; BRAS; DUFRESNE, 2010).

Figura 23. Gráfico variação de massa em função do tempo para filmes de (a) goma de linhaça e ágar (b) filmes controles e blendas, (c) nanocompósitos.





Fonte: A autora.

IV.7 Análise Elementar

Presença de contaminantes protéicos também podem aumentar a interação dos filmes com água.

A investigação do teor de carbono, hidrogênio e nitrogênio foi realizada a fim de avaliar a quantidade destes contaminantes proteicos na goma de linhaça.

Tabela 11. Composição química dos filmes de goma de linhaça e blendas.

Amostra	%C	%H	%N	% Proteína
GL	41,99	6,72	0,93	5,812
GL_{GLI}	42,62	7,67	0,61	3,812
GL_{GLI/GLA}	41,39	7,78	0,75	4,687
GL_{GLI/GLA/HCl}	42,38	7,47	0,46	2,875
75/25	43,51	7,66	0,47	2,937
50/50	43,48	7,65	0,39	2,437
25/75	44,31	7,60	0,26	1,625

Fora do ponto isoelétrico as proteínas adquirem carga e se repelem. Com a presença de cargas há um aumento na absorção de água (BARRETO, 2003).

Kaushik (2016) e colaboradores relataram que o ponto isoelétrico do isolado de proteína das sementes de linhaça é em torno de pH 4,2. O valor máximo de carga positiva foi observada a pH 2,0, devido ao aumento da exposição de agentes catiônicos. Já Burgos-Díaz (2016) apresenta pontos de carga zero (ponto isoelétrico) em diferentes pHs dependendo da composição e fração de proteína presente. Portanto, a escolha do pH pode favorecer o aumento de carga na fração de proteínas presentes no meio, o qual, pode favorecer a elevada absorção de água pelos filmes.

No entanto, a quantidade de 2,875% de proteína para o filme GL_{GLI/GLA/HCl} pode não ser relevante para explicar o aumento na quantidade de água, mas pode contribuir para esse aumento somado ao efeito de esxudação do glicerol na superfície do filme.

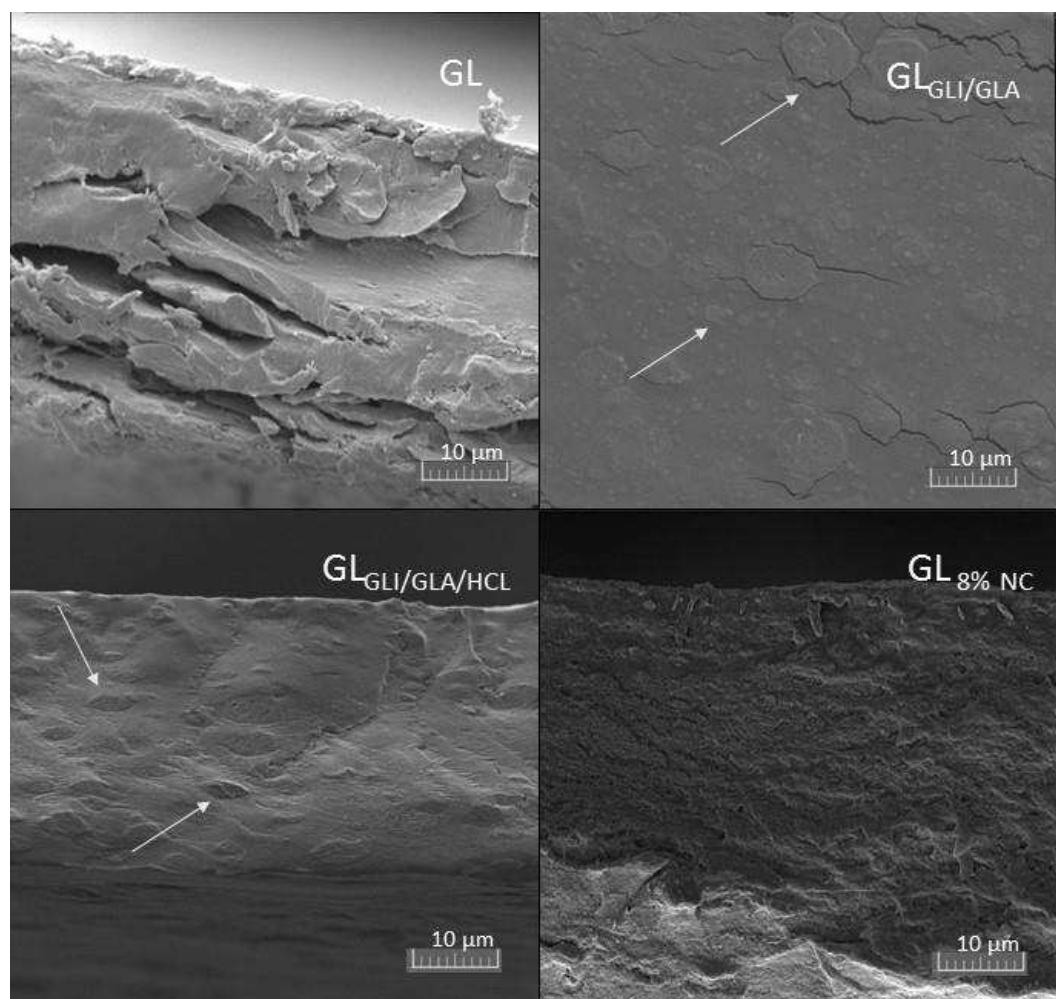
V.8 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Imagens de MEV podem fornecer informações sobre a morfologia dos sistemas.

V.8.1 Região de fratura dos filmes

As Figuras 24, 25 e 26 apresentam as microscopias da região de fratura obtidas para filmes, blendas e nanocompósito repectivamente.

Figura 24. Microscopias obtidas para região de fratura dos filmes de linhaça e nanocompósito com uma ampliação de 3500 x.

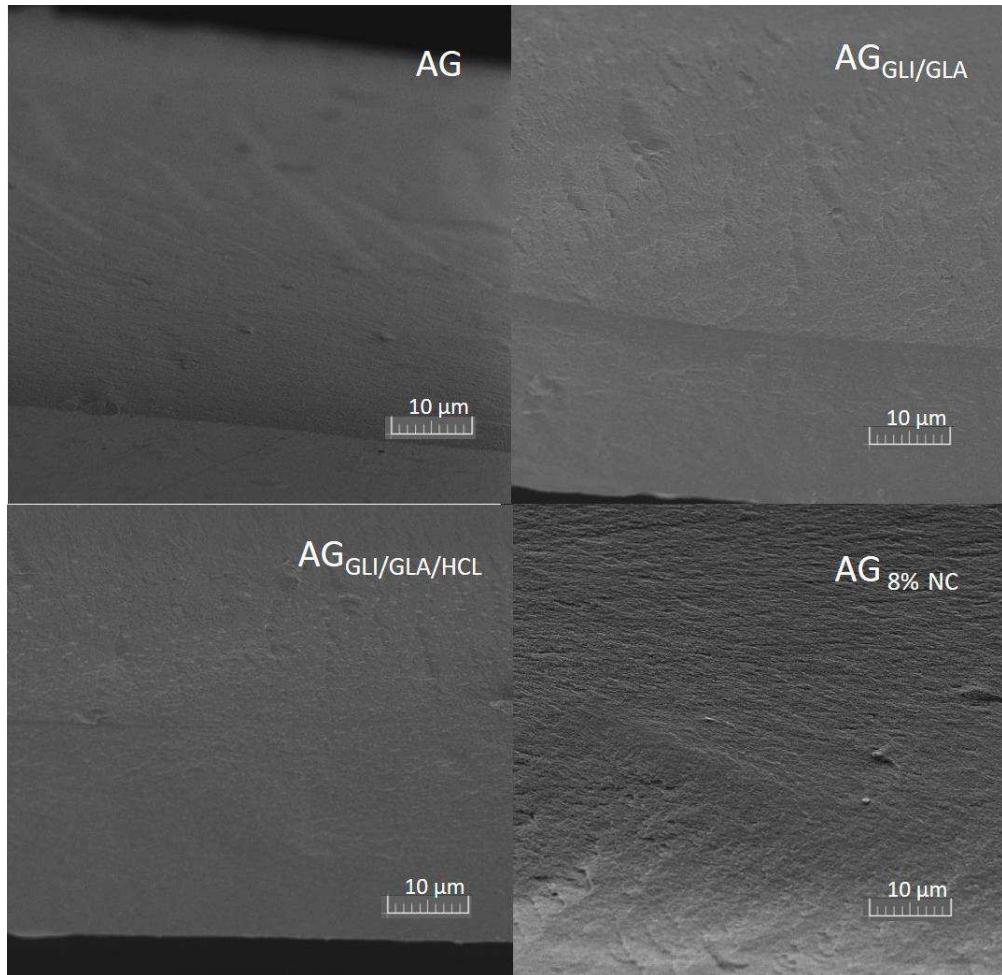


Fonte: A autora.

O filme de GL (Figura 24) apresentou uma baixa uniformidade do sistema. Para o filme $\text{GL}_{\text{GLI/GLA}}$ observou-se pequenos domínios indicando a presença de alguns componentes não solubilizados além da presença de trincas devido a etapa de fratura. A presença desses pequenos domínios pode ter relação com a fração de proteínas que teve uma baixa dispersão no pH trabalhado. No ponto isoelétrico, onde as diferenças de cargas são minimizadas pode ocorrer a formação de precipitados e agregados de proteínas como foi relatado por Mauri e Añón (2006).

Com a adição de ácido ($\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$) a amostra apresenta uma melhor distribuição destes domínios. Neste novo meio o aparecimento de regiões menos densas pode ser relacionado a maior concentração de glicerol que apresentou exsudação. Para o nanocompósito originado da adição de NC (GL 8% NC) este efeito não é observado. O nanocompósito apresentou uma aparência áspera provavelmente devido à inserção do material de enchimento, criando caminhos tortuosos na estrutura porém mostrou boa agregação e dispersão dos componentes durante a evaporação do solvente. A homogeneidade do sistema pode contribuir para melhores propriedades mecânicas .

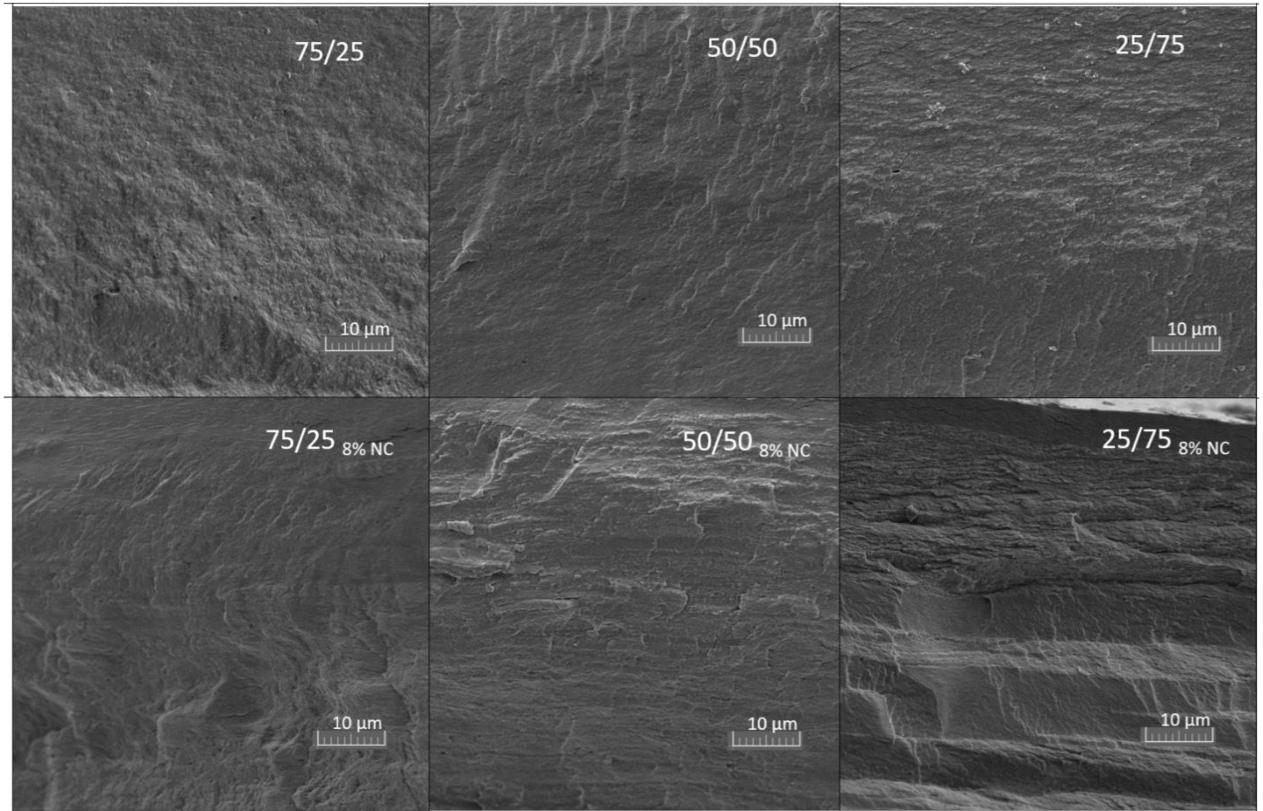
Figura 25. Microscopias obtidas para região de fratura dos filmes de ágar e nanocompósito com uma ampliação de 3500 x.



Fonte: A autora.

Já os filmes de ágar (Figura 25) apresentaram estruturas densas e homogêneas para todas as formulações inclusive com a inserção de nanocristal de celulose.

Figura 26. Microscopias obtidas para região de fratura das blendas (GL/AG) e nanocompósito com uma ampliação de 3500 x.



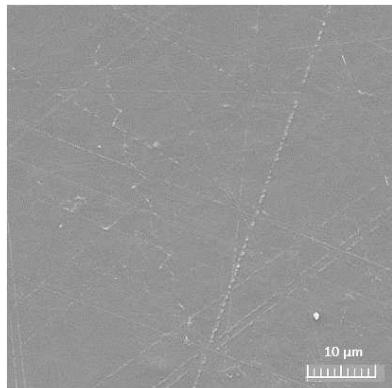
Fonte: A autora.

Por outro lado as blendas exibiram comportamento intermediário (conforme Figura 26) aos filmes controles, apresentando um aspecto rugoso quanto maior a quantidade de goma de linhaça na formulação. A estrutura densa e uniforme da região de fratura confirmam boa agregação das moléculas durante a evaporação do solvente e boa miscibilidade entre os componentes. Os nanocompósito obtidos a partir das blendas apresentaram-se homogêneos formando uma rede densa.

V.8.2 Superfície dos filmes

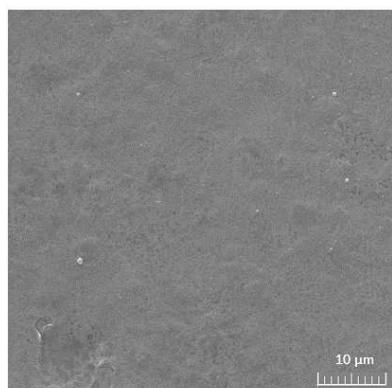
Nas Figuras de 27 a 32 é possível visualizar as microscopias de superfície e a composição do espectro de Espectroscopia de energia dispersiva (EDS) obtidos para os filmes de goma de linhaça e blendas. A técnica permite a detecção quantitativa dos elementos presentes nas amostras.

Figura 27. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL.



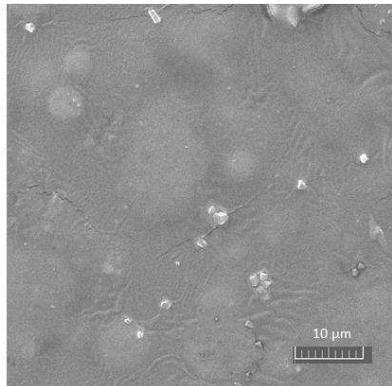
Composição	% massa
C	61.65
O	27.36
Na	0.67
Mg	2.10
Si	0.21
P	0.25
S	0.14
Cl	0.15
K	4.90
Ca	2.47
Cu	0.10
Total	100.00

Figura 28. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL_{GLI/GLA}.



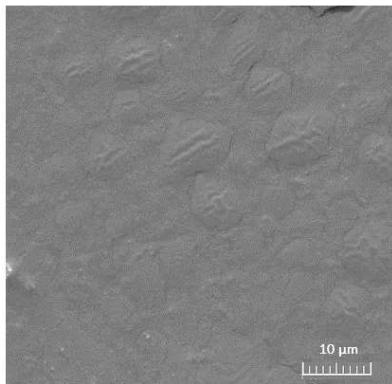
Composição	% massa
C	52.20
O	21.84
Na	0.90
Mg	2.90
P	0.49
S	0.30
Cl	0.37
K	15.09
Ca	5.92
Total	100.00

Figura 29. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para o filme GL_{GLI}/GLA/HCl.



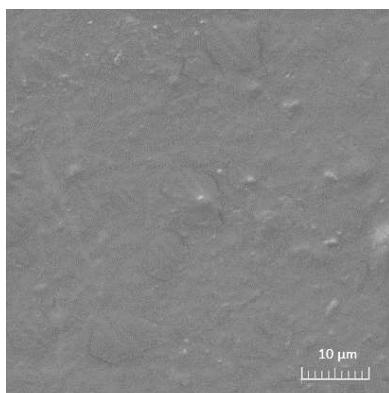
Composição	% massa
C	58.63
O	30.41
Na	0.41
Mg	1.04
Al	0.06
Si	0.11
P	0.19
S	0.09
Cl	4.29
K	3.02
Ca	1.62
Cu	0.12
Total	100.00

Figura 30. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 75/25.



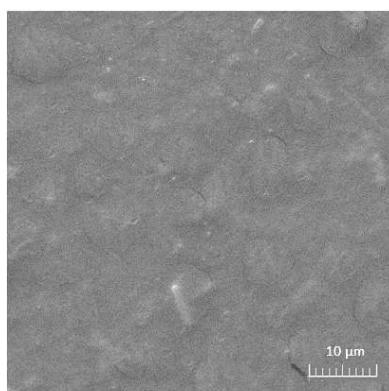
Composição	massa(%)
C	69.51
O	21.60
Na	0.49
Mg	0.95
Si	0.05
P	0.21
S	0.39
Cl	2.94
K	2.47
Ca	1.40
Total	100.00

Figura 31. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 50/50.



Composição	% massa
C	62.73
O	31.50
Na	0.49
Mg	0.57
P	0.12
S	0.31
Cl	2.14
K	1.40
Ca	0.74
Total	100.00

Figura 32. MEV da superfície com uma ampliação de 3500 x e composição via EDS da área analisada para a blenda 25/75.



Composição	% massa
C	69.57
O	24.75
Na	0.86
Mg	0.40
P	0.11
S	0.62
Cl	1.46
K	1.41
Ca	0.83
Total	100.00

A superfície dos filmes GL e GL_{GLI/GLA} se apresentaram densas, homogêneas e sem a presença de poros. Com adição de ácido (GL_{GLI/GLA/HCl}) a amostra não apresentou boa homogeneidade devido a formação de regiões menos densas na superfície. Essa imagem pode vir a confirmar a exsudação do glicerol do filme que foi relatado anteriormente e também evidenciado na imagem da região de fratura do filme correspondente. Para as blendas esse efeito é minimizado com a incorporação de ágar no filme.

Por esta técnica não foi possível detectar a presença de nitrogênio. A técnica não permite confiabilidade nos resultados (não é indicada) para pequenas concentrações (< 2%), como eventuais impurezas presentes na amostra, ou para determinação de elementos químicos com peso molecular inferior ao sódio (como, por

exemplo, o oxigênio, o nitrogênio e o carbono) (DE QUEIROZ *et al.*, 2012). Por outro lado, os resultados acima mencionados confirmou a presença de minerais nos filmes como já relatados.

V.9 Ensaio Mecânico

O ensaio das propriedades mecânicas dos filmes e blendas foram realizados com o objetivo de correlacionar os resultados obtidos com sua potencial aplicação.

A tensão máxima na ruptura (σ) é a resistência oferecida pelo material no ponto de ruptura. A Elongação na Ruptura (ϵ) dá informações sobre a forma como o material pode deformar-se antes da ruptura. O módulo de elasticidade, também conhecido como módulo de Young (E) é um indicador da rigidez do filme. Quanto maior for o módulo, menor será deformação elástica resultante da aplicação de uma tensão.

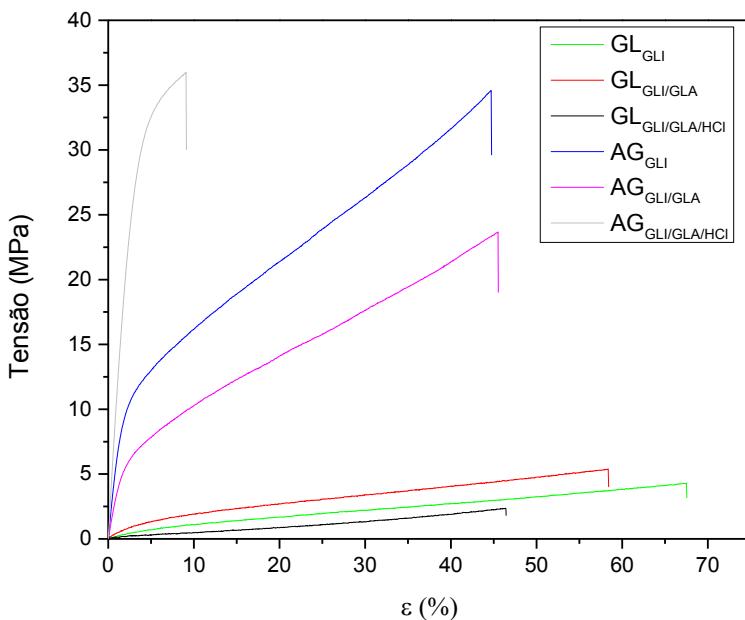
Os resultados obtidos para a tensão máxima na ruptura e a elongação na ruptura estão apresentados na Figura 33. O Módulo de Young para todas as formulações de filmes e blendas são mostrados na Tabela 12.

Tabela 12. Valores de tensão máxima na ruptura, elongamento na ruptura e módulo de Young dos filmes e blendas (GL/AG).

Formulação	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
GL_{GLI}	$4,53 \pm 0,86$	$69,9 \pm 2,08$	$12,2 \pm 1,05$
GL_{GLI/GLA}	$5,65 \pm 0,37$	$57,6 \pm 1,26$	$29,5 \pm 1,64$
GL_{GLI/GLA/HCl}	$2,10 \pm 0,43$	$47,1 \pm 2,35$	$5,70 \pm 1,40$
AG_{GLI}	$34,6 \pm 0,56$	$45,7 \pm 1,32$	$630,5 \pm 34,2$
AG_{GLI/GLA}	$24,5 \pm 3,59$	$48,1 \pm 4,23$	$297,3 \pm 25,8$
AG_{GLI/GLA/HCl}	$36,0 \pm 2,42$	$10,9 \pm 3,24$	$1124,6 \pm 35,0$
75/25	$9,98 \pm 0,59$	$56,4 \pm 5,44$	$32,9 \pm 6,69$
50/50	$9,53 \pm 1,40$	$62,4 \pm 1,27$	$28,66 \pm 2,19$
25/75	$16,4 \pm 0,77$	$39,2 \pm 3,59$	$192,2 \pm 30,2$

Fonte: A autora.

Figura 33. Gráficos de tensão versus deformação para os filmes de goma de linhaça e ágar.



Fonte: A autora.

A medida não foi realizada para o GL e AG devido a fragilidade dos mesmos. As formulações trabalhadas para goma de linhaça apresentaram em geral reduzida σ porém um alto valor de ε . Já para as formulações dos filmes de ágar foram encontrados maiores valores de σ e baixos valores de ε . O glicerol contribuiu com maior extensão para o efeito de elongação nas formulações de goma de linhaça.

A água também pode atuar como plastificante, aumentando a mobilidade das cadeias poliméricas, o que leva ao decréscimo das interações intermoleculares, ocasionando a redução na força necessária para romper o filme e também, no aumento da deformação (FORSELL *et al.*, 1999).

Portanto a presença de plastificante juntamente com condições de umidade relativa são fatores que afetam as propriedades mecânicas (PINHEIRO *et al.*, 2010; VICENTE *et al.*, 2010).

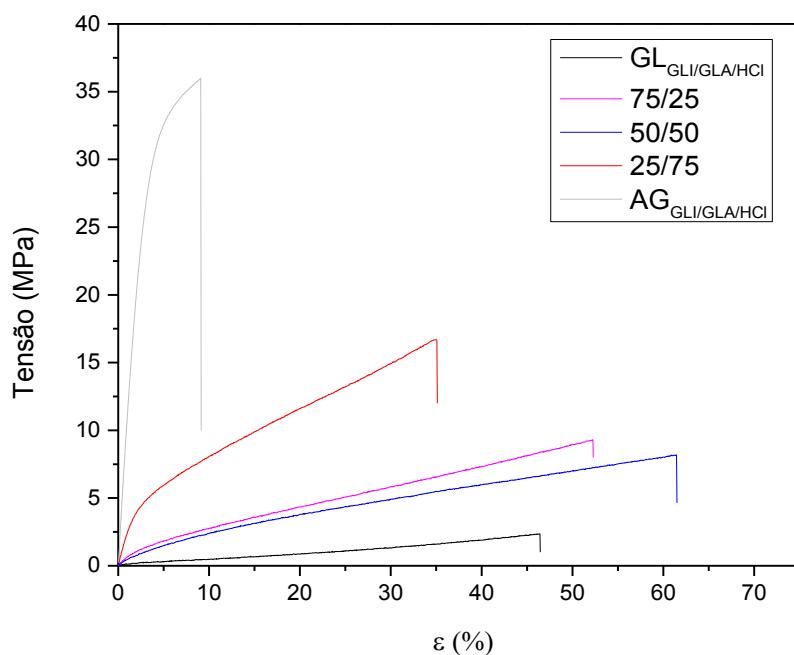
Analizando as amostras $AG_{GLI/GLA/HCl}$ observou-se uma diminuição de ε e um aumento em σ , resultado do processo de reticulação que aumenta a resistência do material e reduz a mobilidade molecular nas cadeias poliméricas. Ligações cruzadas conferem aos filmes flexibilidade ou rigidez, dependendo da densidade dessas ligações. Quanto maior a densidade de ligações cruzadas consequentemente mais

rígido é o material. Essa formulação tem grande potencial para aplicação como embalagem onde exige-se maior rigidez.

No filme $\text{GL}_{\text{GLI/GLA/HCl}}$ o efeito da adição de ácido provocou diminuição da elongação na ruptura bem como provocou uma redução no valor de σ . Com a adição de ácido houve um efeito de exsudação do glicerol do filme e consequentemente um aumento na absorção de água na estrutura. A disponibilidade do glicerol para a atuação como plastificante fica então reduzida e gera estruturas com reduzidas forças de tensão na ruptura.

Os gráficos de resistência à tração e alongamento na ruptura para os filmes controles e blendas foram apresentados na Figura 34.

Figura 34. Gráficos de resistência à tração e alongamento na ruptura para os filmes controles e blendas (GL/AG).



Fonte: A autora.

Os resultados de ensaio mecânico para as blendas apresentados na Figura 34 mostra que a incorporação de ágar aumentou a resistência à tração e elongação dos filmes de goma de linhaça. Jumaidin e seus colaboradores (2016) também relataram boas propriedades de tração do amido com inserção de ágar. Por outro lado a inserção de goma de linhaça aumenta o valor de ϵ nos filmes de ágar.

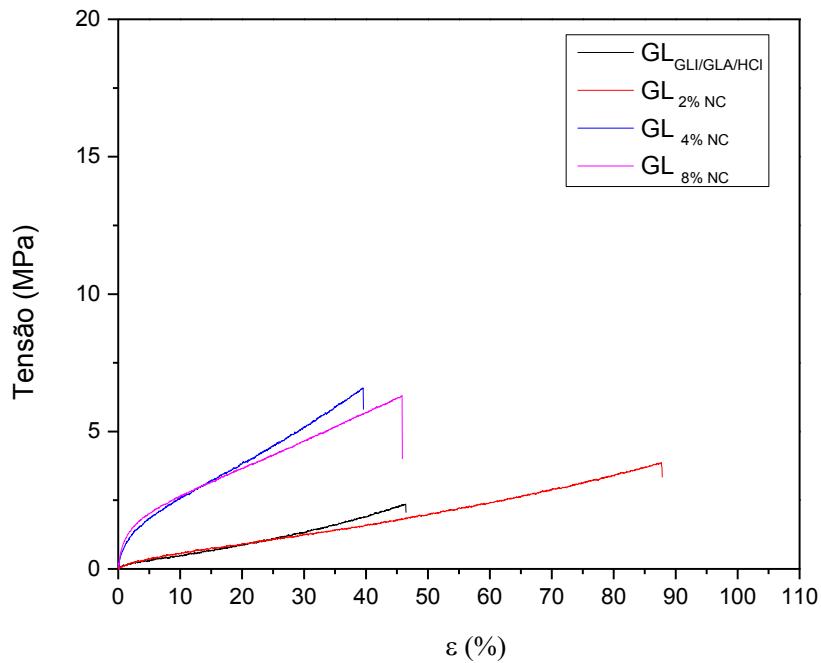
As blendas obtidas sugere uma promissora aplicação em embalagens devido a alta deformação apresentada antes do rompimento que sugere boa flexibilidade, extensibilidade e resistência dos filmes. Os resultados de ensaio mecânico para os nanocompósitos obtidos a partir de cada formulação são apresentados na Tabela 13 e representados nas Figuras de 35 a 39.

Tabela 13. Valores de tensão máxima na ruptura, elongação na ruptura e módulo de Young dos filmes e blendas com e sem adição de NC.

Formulação	σ (MPa)	ϵ (%)	E (MPa)
GL_{GLI/GLA/HCl}	$4,53 \pm 0,86$	$69,9 \pm 2,08$	$12,2 \pm 1,05$
GL 2% NC	$3,88 \pm 0,67$	$86,6 \pm 2,30$	$5,69 \pm 0,94$
GL 4% NC	$5,37 \pm 1,70$	$40,1 \pm 0,67$	$45,07 \pm 0,15$
GL 8% NC	$6,30 \pm 1,72$	$48,5 \pm 3,68$	$79,9 \pm 13,7$
AG_{GLI/GLA/HCl}	$36,0 \pm 2,42$	$10,9 \pm 3,24$	$1124,6 \pm 35,0$
AG 2% NC	$32,0 \pm 2,87$	$18,9 \pm 1,35$	$1124,3 \pm 77,9$
AG 4% NC	$17,9 \pm 0,94$	$25,9 \pm 0,73$	$386,6 \pm 55,0$
AG 8% NC	$30,0 \pm 2,66$	$29,8 \pm 3,45$	$982,21 \pm 78,9$
75/25	$9,98 \pm 0,59$	$56,4 \pm 5,44$	$32,9 \pm 6,69$
75/25 2% NC	$6,43 \pm 0,86$	$102,4 \pm 2,24$	$12,38 \pm 1,61$
75/25 4% NC	$4,68 \pm 0,09$	$93,6 \pm 3,04$	$11,44 \pm 1,79$
75/25 8% NC	$8,68 \pm 0,36$	$63,9 \pm 2,03$	$47,13 \pm 8,64$
50/50	$9,53 \pm 1,40$	$62,4 \pm 1,27$	$28,66 \pm 2,19$
50/50 2% NC	$28,7 \pm 1,89$	$42,7 \pm 1,98$	$486,27 \pm 72,8$
50/50 4% NC	$30,1 \pm 0,86$	$39,1 \pm 2,84$	$694,3 \pm 56,3$
50/50 8% NC	$15,1 \pm 1,23$	$43,4 \pm 0,68$	$250,1 \pm 47,3$
25/75	$16,4 \pm 0,77$	$39,2 \pm 3,59$	$192,2 \pm 30,2$
25/75 2% NC	$18,3 \pm 0,84$	$38,6 \pm 3,68$	$252,0 \pm 33,9$
25/75 4% NC	$23,3 \pm 1,67$	$41,9 \pm 3,51$	$328,8 \pm 32,3$
25/75 8% NC	$19,8 \pm 0,87$	$38,0 \pm 2,75$	$376,8 \pm 17,2$

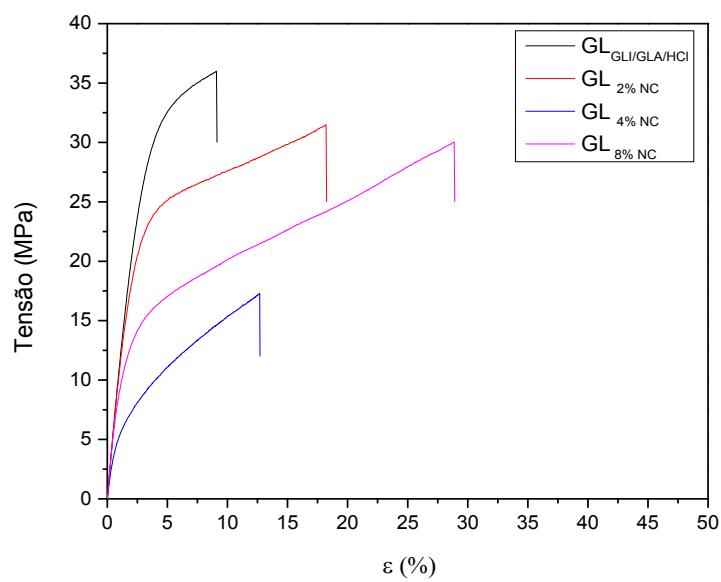
Fonte: A autora.

Figura 35. Gráfico tensão versus deformação para os filmes e nanocompósitos de goma de linhaça.



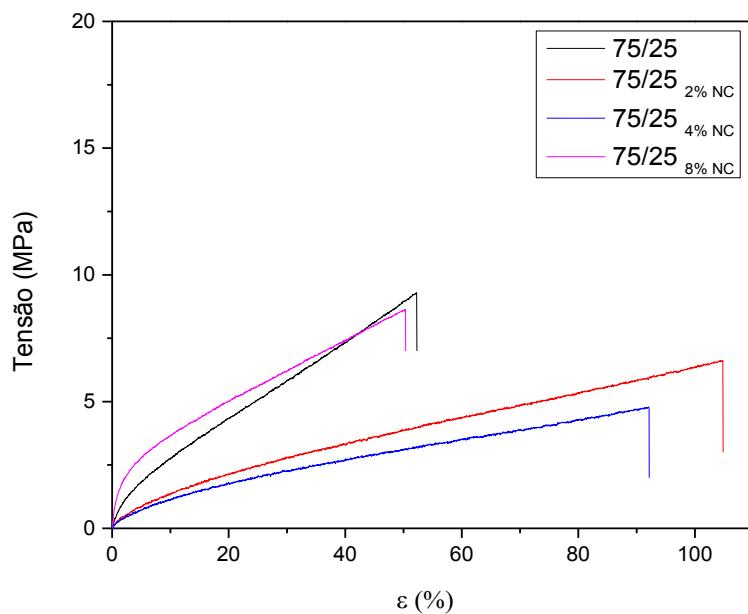
Fonte: A autora.

Figura 36. Gráfico tensão versus deformação para os filmes e nanocompósitos de ágar.



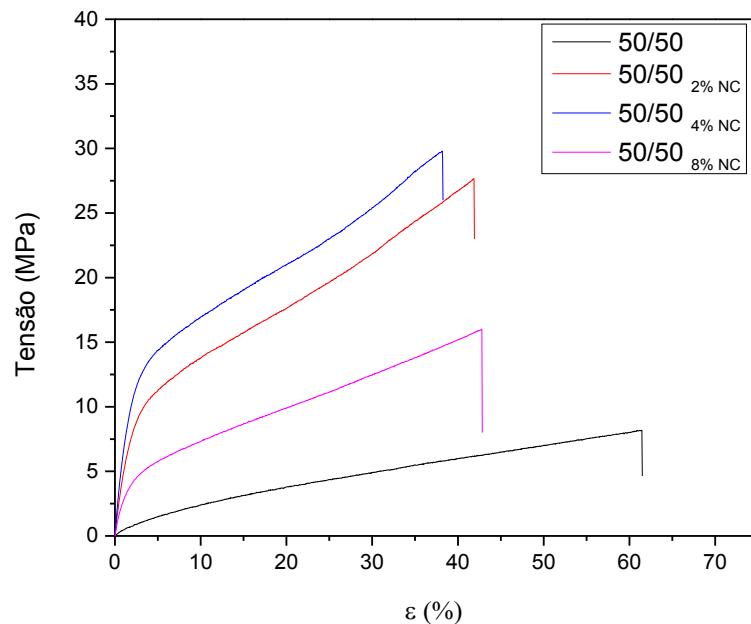
Fonte: A autora.

Figura 37. Gráfico tensão versus deformação para a blenda 75/25 e nanocompósitos.



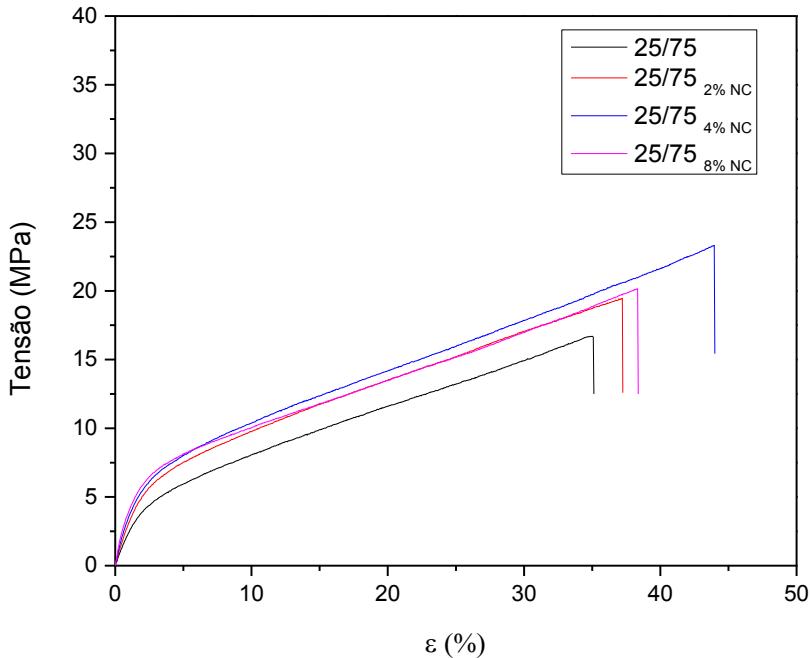
Fonte : A autora.

Figura 38. Gráfico tensão versus deformação para a blenda 50/50 e nanocompósito.



Fonte: A autora.

Figura 39. Gráfico tensão versus deformação para a blenda 25/75 e nanocompósito.



Fonte: A autora.

Nanocompósito de goma de linhaça (Figura 35) apresentou superior resistência a tração e em geral maior elongação dos filmes com adição de NC evidenciando um melhor desempenho mecânico do nanocompósito.

A inserção de NC na matriz de ágar (Figura 36) aumentou a deformação dos filmes porém apresentou uma menor resistência a tração. Nesse caso a reticulação pode diminuir possíveis interações da matriz com os NC, ou seja, o NC não atuou como reforço e sim como um ponto de defeito reduzindo a σ . Por outro lado esse fato permitiu uma maior deformação.

A inserção de nanocristal aumenta a janela de aplicação da goma de linhaça que apresentou valores iniciais baixos de resistência que vem a limitar sua utilização para qualquer aplicação onde seja requerida maior rigidez.

Nanocompósito obtidos a partir da blenda 75/25 (Figura 37) apresentou menores valores de σ com a adição de NC, porém apresentou maiores valores de ϵ e maior rigidez (Y) com a inserção de NC principalmente com 8%. Nanocompósito obtidos a partir da blendas 25/75 (Figura 39) apresentaram leve aumento da tensão na ruptura e módulo de Young.

Melhores desempenho mecânico foram obtidos para os nanocompósitos de formulação 50/50 2% NC e 50/50 4% NC (Figura 38) que apresentou aumento da tensão na ruptura, elongamento e módulo de Young demonstrando com isso o efeito de reforço do NC.

Maiores valores de Módulo de Young foram obtidos em geral para as formulações contendo 8% de NC e comprova maior rigidez dos filmes com adição NC.

VI - CONCLUSÃO

O estudo demonstrou que a reticulação em meio ácido favoreceu distintas morfologias e propriedades. Em destaque para a formulação de goma de linhaça que se mostraram mais estáveis em água.

O estudo de diferentes formulações de filmes, blendas e nanocompósitos demonstraram bons indicativos para aplicação como bioplástico com uma ampla faixa de aplicação. A melhora nas propriedades mecânicas, solublidade e redução de absorção de água, evidencia resultados satisfatórios para as formulações de blendas e nanocompósitos propostos.

As formulações com maiores quantidades de NC (8% NC) apresentaram em geral maiores valores de Módulo de Young apresentando uma aplicação pontencial onde é requerido maior rigidez. Pode-se destacar também as formulações 50/50 2% NC e 50/50 4% NC que apresentou aumento da tensão na ruptura, elongamento e módulo de Young demonstrando assim resultados que justificam tanto a obtenção das blendas quanto dos nanocompósitos originados a partir destas. A formulação GL_{GLI}/GLA/HCl apresenta potencial em aplicações onde é necessário maiores taxas de hidratação como na aplicação controlada de fertilizante.

A obtenção dos materiais apresentados nesse trabalho portanto é uma possível alternativa para melhorar as propriedades de polímeros biodegradáveis.

VII - SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Como sugestão coloca-se a substituição do glutaraldeído por outros agentes reticulantes menos tóxicos como ácido cítrico ou trimetafosfato de sódio, além dos agentes reticulantes genipina e proantocianidina no caso de filmes contendo maiores frações de proteínas. Com isso pode ser ampliado a faixa de aplicação do bioplástico para embalagens comestíveis e entrega controlada de fármaco.

VIII – REFERÊNCIAS

- ACCINELLI, C. et al. A liquid bioplastic formulation for film coating of agronomic seeds. *Crop Protection*, v. 89, p. 123–128, 2016.
- ALMENAR, E.; AURAS, R. Permeation, Sorption, and Diffusion in Poly(Lactic Acid). In *Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing*. AURAS, R.; LIM, L.T.; SELKE, S. E. M.; TSUJI, H. Hoboken, John Wiley & Sons, v. 10, p. 155–179, 2010.
- AMADORI, S. et al. Effect of sterilization and crosslinking on gelatin films. *Journal of Materials Science: Materials in Medicine*, v. 26, n. 2, p. 69, 2015.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM – Standard Practice for Maintaining Constant Relative Humidity by Means of Aqueous Solutions. Pennsylvania, 2012. NORMA ASTM E104-02.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM – Standard test methods for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, 1991. NORMA ASTM D 882 – 02.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS – ASTM – Standard test methods for water vapor transmission of material. Philadelphia, 1996. NORMA ASTM E96-E95.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Glutaraldeído em estabelecimentos de assistência à saúde. Informe Técnico nº 04/07. 2007. Disponível em:<http://www.anvisa.gov.br/servicosauder/controle/alertas/informe_tecnico_04.pdf>. Acesso em 13 Set.2016. Site.
- ANVISA - Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Perguntas e Respostas sobre Materiais em contato com alimentos. 2014. Disponível em: <<http://portal.anvisa.gov.br/duvidas-frequentes-materiais-em-contato-com-alimentos>>. Acesso em 14 Set.2016. Site.
- ARFAT, Y. A.; AHMED, J.; JACOB, H. Preparation and characterization of agar-based nanocomposite films reinforced with bimetallic (Ag-Cu) alloy nanoparticles. *Carbohydrate Polymers*, v. 155, p. 382–390, 2017.

ARVIZU-HIGUERA, D. L. et al. Effect of alkali treatment time and extraction time on agar from *Gracilaria vermiculophylla*. *Journal of Applied Phycology*, v. 20, n. 5, p. 515–519, 2008.

ASSIS, L. M. DE et al. Revisão: características de nanopartículas e potenciais aplicações em alimentos. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 15, n. 2, p. 99–109, 2012.

BABAEE, M. et al. Biodegradability and mechanical properties of reinforced starch nanocomposites using cellulose nanofibers. *Carbohydrate Polymers*, v. 132, p. 1–8, 2015.

BALTA-CALLEJA, F. J.; VONK, C. G. *X-ray scattering of synthetic polymers*. 1989, Elsevier Science.

BAO, L. et al. Agar/collagen membrane as skin dressing for wounds. *Biomedical materials*, v. 3, n. 4, p. 44108, 2008.

BARNES, G.T.; GENTLE, I. R. *Interfacial Science an Introduction*. 2005, pp. 188-220. Oxford University Press.

BARRETO, P. L. M. *Propriedades físico-químicas de soluções formadoras e de filmes de caseinato de sódio plastificados como sorbitol*. 114f. Tese (Doutorado em Ciências) - Universidade Federal de Santa Catarina , Florianópolis, 2003.

BARROSO, A. K. M. et al. Linhaça marrom e dourada: propriedades químicas e funcionais das sementes e dos óleos prensados a frio. *Ciência Rural*, v. 44, n. 1, p. 181–187, 2014.

BASU, A.; MALAKAR, J. Nanocomposite: An Overview. *Elixir Pharmacy*, v. 54, p. 12266-12271, 2013.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y. J. K.; LIMA, D. P. DE. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, n. 2, p. 306–319, 2011.

BETTAIEB, F. et al. Mechanical and thermal properties of *Posidonia oceanica* cellulose nanocrystal reinforced polymer. *Carbohydrate Polymers*, v. 123, p. 99–104, 2015.

BIGI, A. et al. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. *Biomaterials*, v. 22, n. 8, p. 763–768, 2001.

BIOLIN SCIENTIFC. Desenvolvido por: Biolín Scientifc, 2016. Contact Angle Measurement. Disponível em: <<http://www.biolinscientific.com/attension/applications/?card=AA7>>. Acesso em: 15 set.2016.Site.

BISCARAT, J. et al. Development of a new family of food packaging bioplastics from cross-linked gelatin based films. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 93, n. 2, p. 176–182, 2015.

BIXLER, H. J.; PORSE, H. A decade of change in the seaweed hydrocolloids industry. *Journal of Applied Phycology*, v. 23, n. 3, p. 321–335, 2011.

BONA, J. C. D. *Preparação e caracterização de filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno*. 99f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.

BRODY, A. L.; MARSH, K. S. *The Willey Encyclopedia of Packaging Technology*. 2^a Ed, New York, Jonh Willey and Sons, Inc., 1997, 1023 p.

BURGOS-DÍAZ, C. et al. Naturally occurring protein-polysaccharide complexes from linseed (Linum usitatissimum) as bioemulsifiers. *European Journal of Lipid Science and Technology*, v. 118, n. 2, p. 165–174, 2016.

Callister, W.D., *Materials Science and Engineering- An Introduction*. 7^a ed, New York, Jonh Wiley and Sons, 2007, 721p.

CAMILO A. S. P.; COSTA, L.F.L.G. Potencial exportador: Um estudo da linha produtiva do ágar-ágar com ênfase nas cadeias complementares. *EmpíricaBR - Revista Brasileira de Gestão, Negócio e Tecnologia da Informação*, v. 1, n. 2, p. 105, 2016.

CANEVAROLO JR., S. V. C. *Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros*. 1^a ed, São Paulo, Artliber, 2002. 282p.

CARDOSO CARRARO, J. C. et al. Flaxseed and Human Health: Reviewing Benefits and Adverse Effects. *Food Reviews International*, v. 28, n. 2, p. 203–230, 2012.

CASTRO, J. P. L. D. *Frações polissacarídicas obtidas a partir da alga vermelha gracilaria intermedia: um estudo químico estrutural, avaliação de atividade antioxidante e caracterização reológica*. 88f. Dissertação (Mestrado em Bioquímica) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2014.

CERQUEIRA, M. A. et al. Effect of glycerol and corn oil on physicochemical properties of polysaccharide films – A comparative study. *Food Hydrocolloids*, v. 27, n. 1, p. 175–184, 2012.

CHEN, C. et al. Effect of flaxseed gum on the rheological properties of peanut protein isolate dispersions and gels. *LWT-Food Science and Technology*, v. 74, p. 528-533, 2016.

CHEN, H.H.; XU, S.Y.; WANG, Z. Gelation properties of flaxseed gum. *Journal of Food Engineering*, v. 77, n. 2, p. 295–303, 2006.

COIMBRA, P. M. A. *Preparação e caracterização de sistemas de liberação controlada de fármacos com base em polímeros de origem natural*. 242f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade de Coimbra, Coimbra, 2010.

CUI, W. et al. Optimization of an aqueous extraction process for flaxseed gum by response surface methodology. *LWT-Food Science and Technology*, v. 27, n. 4, p. 363-369, 1994.

CUNHA, P.L.R. *Desenvolvimento de polissacarídeos com ação terapêutica em osteoartrite*. 169f. Tese de doutorado (Doutorado em Química) – Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2006.

CUNNANE, S.C.; THOMPSON, L.U. *Flaxseed in human nutrition*. 2^a ed. Champaign. AOCS Press, 2003. 458p.

DA SILVA, I. S. V. et al. Mechanical, thermal and barrier properties of pectin/cellulose nanocrystal nanocomposite films and their effect on the storability of strawberries(*Fragaria ananassa*), v. 27, p. 1-8, *Polymers for Advanced Technologies*, 2015.

DE FRANCE, K. J. et al. Enhanced Mechanical Properties in Cellulose Nanocrystal–Poly(oligoethylene glycol methacrylate) Injectable Nanocomposite Hydrogels through Control of Physical and Chemical Cross-Linking. *Biomacromolecules*, v. 17, n. 2, p. 649–660, 2016.

DÖGE, N. et al. Ethyl cellulose nanocarriers and nanocrystals differentially deliver dexamethasone into intact, tape-stripped or sodium lauryl sulfate-exposed ex vivo human skin - assessment by intradermal microdialysis and extraction from the different skin layers. *Journal of Controlled Release*, v. 242, p. 25-34, 2016.

DP, C.; BH, P. Synthesis, Characterization and Application of Nano Cellulose for Enhanced Performance of Textiles. *Journal of Textile Science & Engineering*, v. 6, n. 2, p. 1–8, 2016.

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária. Desenvolvido por EMBRAPA, 2015. Nova técnica permite obter plástico biodegradável em minutos. Disponível em: <<https://www.embrapa.br/busca-de-noticias/-/noticia/6032414/nova-tecnica-permite-obter-plastico-biodegradavel-em-minutos>>. Acesso em 10 Set.2016.Site.

ENDRES, H.J.; SIEBERT-RATHS A. *Engineering Biopolymers: Markets, Manufacturing, Properties and Applications*. Munich,Hanser Publications, 2011, 674 p.

FARRIS, S.; SONG, J.; HUANG, Q. Alternative Reaction Mechanism for the Cross-Linking of Gelatin with Glutaraldehyde. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v. 58, n. 2, p. 998–1003, 2010.

FISHMAN, M. . et al. Extrusion of pectin/starch blends plasticized with glycerol. *Carbohydrate Polymers*, v. 41, n. 4, p. 317–325, 2000.

FORSSELL, P. M. et al. Ageing of rubbery thermoplastic barley and oat starches. *Carbohydrate Polymers*, v. 39, n. 1, p. 43–51, 1999.

GAO, C.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Properties of glycerol-plasticized alginate films obtained by thermo-mechanical mixing. *Food Hydrocolloids*, v. 63, p. 414–420, 2017.

- GARRIDO, T. et al. Characterization of agar/soy protein biocomposite films: Effect of agar on the extruded pellets and compression moulded films. *Carbohydrate polymers*, v. 151, p. 408–16, 20 out. 2016.
- GEORGE, W.; TUCKER, P. Studies of polyethylene shish-kebab structures. *Polymer Engineering and Science*, v. 15, n. 6, p. 451–459, 1975.
- GLIKO-KABIR, I.; PENHASI, A.; RUBINSTEIN, A. Characterization of crosslinked guar by thermal analysis. *Carbohydrate Research*, v. 316, n. 1, p. 6–13, 1999.
- GRAZIOLA, F. *Obtenção e caracterização de microesferas de gelatina reticuladas com flavonoide para aplicação em fotoprotetores*. 110f. Dissertação (Mestrado em Ciências Farmacêuticas) - Universidade de São Paulo, São Paulo, 2013.
- GUIMARÃES JÚNIOR, M. *Desenvolvimento de bionanocompósitos utilizando nanofibras celulósicas de bambu como agente de reforço em matriz de amido e álcool polivinílico*. 208f. Tese (Doutorado em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, 2015.
- HARMAEN, A. S. et al. Thermal, Morphological, and Biodegradability Properties of Bioplastic Fertilizer Composites Made of Oil Palm Biomass, Fertilizer, and Poly(hydroxybutyrate-co-valerate). *International Journal of Polymer Science*, v. 2016, p. 1–8, 2016.
- HELIODORO, V.F. M. *Estudo das propriedades físico-químicas de filmes de amido e blendas amido/látex: Propriedades térmicas e transporte de vapor de água*. 84f. Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2013.
- HENNINK, W. E.; VAN NOSTRUM, C. F. Novel crosslinking methods to design hydrogels. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 64, p. 223–236, 2002.
- HUSSAIN, S. Native rice starch and linseed gum blends: Effect on the pasting, thermal and rheological properties. *Czech Journal of Food Sciences*, v. 33, n. 6, p. 556–563, 2016.

IBERÁGAR. Ágar-Ágar Poderoso espessante e gelificante natural. *Food Ingredients Brasil*, v. 14, p.49-50, 2010.

IBGE - Instituto Brasileiro de Geografia e Estatística. Desenvolvido por IBGE, 2010. Lavoura temporária – quantidade produzida. Disponível em: <<http://seriesestatisticas.ibge.gov.br/series.aspx?no=1&op=0&vcodigo=PA3&t=lavouratemporaria-quantidade-produzida>>. Acesso 13 Set.2016.Site.

IWATA, T. Biodegradable and Bio-Based Polymers: Future Prospects of Eco-Friendly Plastics. *Angewandte Chemie International Edition*, v. 54, n. 11, p. 3210–3215, 2015.

JACOB, R. F. *Estudo das Propriedades das Blendas de Amido Termoplástico e Látex Natural*. 137 f. Tese (Doutorado em Ciências - Físico-Química) - Universidade de São Paulo, São Carlos, 2006.

JANJARASSKUL, T.; KROCHTA, J. M. Edible Packaging Materials. *Annual Review of Food Science and Technology*, v. 1, p. 415–448, 2010.

JUMAIDIN, R. et al. Characteristics of thermoplastic sugar palm Starch/Agar blend: Thermal, tensile, and physical properties. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 89, p. 575–581, 2016.

JUNIOR, E. D. S. C. *Desenvolvimento de matriz de quitosana/PVA, quimicamente reticulado para aplicação potencial em engenharia de tecido epitelial*. 133f. Tese (Doutorado em Engenharia Metalúrgica) - Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2008.

KALIA, S.; SABAA, M. W.; KANGO, S. Polymer Grafting: A Versatile Means to Modify the Polysaccharides. In: *Polysaccharide Based Graft Copolymers*. KALIA, S.; SABAA, M.W. Heidelberg, Springer , cap.1, p 1-14, 2013.

KASVI. Desenvolvido por Kasvi, 2015. Qual a finalidade de meios de cultura em microbiologia? Disponível em:<<http://www.kasvi.com.br/qual-a-finalidade-de-meios-de-cultura-em-microbiologia/>>. Acesso em: 03 out.2016.Site

KAUSHIK, P. et al. Effect of extraction temperature on composition, structure and functional properties of flaxseed gum. *Food Chemistry*, v. 215, p. 333–340, 2017.

- KAUSHIK, P. et al. Preparation, characterization and functional properties of flax seed protein isolate. *Food chemistry*, v. 197, p. 212-220, 2016.
- KHOR, E. Methods for the treatment of collagenous tissues for bioprostheses. *Biomaterials*, v. 18, n. 2, p. 95–105, 1997.
- KISSEL, P. et al. A nanoporous two-dimensional polymer by single-crystal-to-single-crystal photopolymerization. *Nature Chemistry* v. 6, p. 774–778 , 2014.
- KOWALCZUK, M.; ADAMUS, G. Mass spectrometry for the elucidation of the subtle molecular structure of biodegradable polymers and their degradation products. *Mass spectrometry reviews*, v. 35, n. 1, p. 188–198, 2016.
- KUMAR, A; KUMAR, A. Development and characterization of tripolymeric and bipolymeric composite films using glyoxal as a potent crosslinker for biomedical application. *Materials Science and Engineering: C*, v. 73, p. 333–339 , 2017.
- LAHAYE, M.; ROCHAS, C. Chemical structure and physico-chemical properties of agar. In: International Workshop on Gelidium. JUANES, J. A.; SANTELICES, B.; MCLachlan, J. L. Dordrecht, Springer Netherlands, p. 137–148, 1991.
- LE CORRE, D.; BRAS, J.; DUFRESNE, A. Starch Nanoparticles: A Review. *Biomacromolecules*, v. 11, n. 5, p. 1139–1153, 2010.
- LI, X.; WANG, Y.; LI, D. Effects of Flaxseed Gum Addition and Drying Conditions on Creep-Recovery Properties and Water Vapour Transmission Rate of Starch-Based Films. *International Journal of Food Engineering*, v. 5, n. 4, 2009.
- LIU, H. et al. Thermal processing of starch-based polymers. *Progress in Polymer Science*, v. 34, n. 12, p. 1348–1368, 2009.
- LIU, J. et al. Carboxymethyl derivatives of flaxseed (Linum usitatissimum L.) gum: characterisation and solution rheology. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 51, n. 2, p. 530–541, 2016.
- LIU, L. et al. Composite films from pectin and fish skin gelatin or soybean flour protein. *Journal of agricultural and food chemistry*, v. 55, n. 6, p. 2349–55, 2007.

LUGITO, G.; WOO, E. M. Three types of banded structures in highly birefringent poly(trimethylene terephthalate) spherulites. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 54, p. 1207–1216 , 2016.

MAGALHAES JUNIOR, G. A. *Síntese de microesferas e nanopartículas de quitosana e goma do chichá (Sterculia striata) como matriz para liberação controlada de fármaco para tratamento da malária*. 151f. Tese (Doutorado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2012.

MANJI, R. A. et al. Porcine bioprosthetic heart valves: The next generation. *American heart journal*, v. 164, n. 2, p. 177–85, 2012.

MARIANO, M.; EL KISSI, N.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals and related nanocomposites: Review of some properties and challenges. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, v. 52, n. 12, p. 791–806, 2014.

MARTINS NETO, J. A. *Obtenção, caracterização e utilização de um compósito com matriz de resina poliéster e carga de fibras de sisal*. 101f. Tese (Doutorado em Engenharia Mecânica) - Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2016.

MAURI, A. N.; AÑÓN, M. C. Effect of solution pH on solubility and some structural properties of soybean protein isolate films. *Journal of the Science of Food and Agriculture*, v. 86, n. 7, p. 1064–1072, 2006.

MAZZA, G.; BILIADERIS, C. G. Functional Properties of Flax Seed Mucilage. *Journal of Food Science*, v. 54, p. 1302–1305, 1989.

MCHUGH, D. J.; *A guide to the seaweed industry*. 1^a ed. Rome, FAO, 2003, 116p.

MEAURIO, E. et al. *Miscible blends based on biodegradable polymers*. In: THOMAS, S.; GROHENS,Y.; JYOTISHKUMAR, P. Characterization of Polymer Blends: Miscibility, Morphology and Interfaces. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, v.1, cap.2, p. 7-92, 2014.

MONEGO, M.A. *Goma da linhaça (Linum usitatissimum L.) para uso como hidrocolóide na indústria alimentícia*. 87f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Santa Maria, Santa Maria, 2009.

MONTEIRO, A. A. D. S. *Síntese e Caracterização de Géis de Galactomanana de Fava Danta (*Dimorphandra gardneriana*) para Aplicação Biológica.* 71f. Dissertação (Mestrado em Química) - Universidade Federal do Ceará, Fortaleza, 2009.

MORELLI, F. C.; RUVOLO FILHO, A. Nanocompósitos de polipropileno e argila organofílica: difração de raio X, espectroscopia de absorção na região do infravermelho e permeação ao vapor d'água. *Polímeros*, v. 20, n. 2, p. 121–125, 2010.

MOURA, A. D. S. *Estudo comparativo das propriedades mecânicas e térmicas entre compósitos de PHB (Polihidroxibutirato) reforçados com casca de arroz ou fibra de coco.* 90f. Dissertação (Mestrado em Integridade de Materiais da Engenharia) - Universidade de Brasília, Brasília, 2014.

NETO, R.B. Raio-X In. CANEVAROLO JR., S.V., ed. *Técnicas de Caracterização de polímeros.* São Paulo, Artiber, 2003, p.41-60

O'MULLANE, J.E., HAYTER, J.P., 1993. *Linseed mucilage.* International Patent No. PCT/GB93/00343.

OLIVEIRA, M. R. DE et al. Fertirrigação da cultura de linhaça Linum usitatissimum. *Revista Brasileira de Energias Renováveis*, v. 1, n. 1, 2011.

OOMAH,B.D., MAZZA,G. Flaxseed proteins - a review. *Food chemistry*, v. 48, n.2, p. 109-114, 1993.

ORSUWAN, A. et al. Preparation of antimicrobial agar/banana powder blend films reinforced with silver nanoparticles. *Food Hydrocolloids*, v. 60, p. 476–485, 2016.

PARIZOTTO, C. et al. Produção agroecológica de linhaça dourada (Linum usitatissimum) sob diferentes doses de cama de aves em diferentes espaçamentos entre linha. *Cadernos de Agroecologia*, v. 8, n. 2, p.1-5, 2013.

PARK, K. J.; BIN, A.; REIS BROD, F. P. Obtenção das isotermas de sorção e modelagem matemática para a Pêra Bartlett (*Pyrus sp.*) com e sem desidratação osmótica. *Ciência e Tecnologia de Alimentos*, v. 21, n. 1, p. 73–77, 2001.

PAWLAK, A; MUCHA, M. Thermogravimetric and FTIR studies of chitosan blends. *Thermochimica Acta*, v. 396, n. 1, p. 153–166 , 2003.

- PENG, B. L. et al. Chemistry and applications of nanocrystalline cellulose and its derivatives: A nanotechnology perspective. *The Canadian Journal of Chemical Engineering*, v. 89, n. 5, p. 1191–1206, 2011.
- PEPPAS, N. A. et al. Hydrogels in pharmaceutical formulations. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v. 50, n. 1, p. 27–46, 2000.
- PERES-FILHO, M. J. et al. Thermoanalytical investigation of olanzapine compatibility with excipients used in solid oral dosage forms. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, v. 104, n. 1, p. 255–260, 2011.
- PIETRZAK, W. S.; SARVER, D. R.; VERSTYNEN, M. L. Bioabsorbable polymer science for the practicing surgeon. *The Journal of craniofacial surgery*, v. 8, n. 2, p. 87–91, 1997.
- PINHEIRO, A. C. et al. Utilização de revestimentos/filmes edíveis para aplicações alimentares. *Boletim de Biotecnologia*, v. 85, n. 18, p. 18-28, 2010.
- QIAN, K. Y. *Structure-function relationship of flaxseed gum from flaxseed hulls*. 107f. Tese (Doutorado em Ciências de Alimentos) - University of Guelph, Canada. 2014.
- RANA, V. et al. Modified gums: Approaches and applications in drug delivery. *Carbohydrate Polymers*, v. 83, n. 3, p. 1031–1047, 2011.
- RAZMKHAH, S. et al. Protein-free cress seed (*Lepidium sativum*) gum: Physicochemical characterization and rheological properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 153, p. 14–24, 2016.
- RAZZAQ, H. A. A. et al. Barley β -glucan-protein based bioplastic film with enhanced physicochemical properties for packaging. *Food Hydrocolloids*, v. 58, p. 276–283, 2016.
- REIS, E. F. DOS et al. Synthesis and characterization of poly (vinyl alcohol) hydrogels and hybrids for rMPB70 protein adsorption. *Materials Research*, v. 9, n. 2, p. 185–191, 2006.

RHIM, J.W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 86, n. 2, p. 691–699, 2011.

RHIM, J.W.; LEE, S.B.; HONG, S.I. Preparation and characterization of agar/clay nanocomposite films: the effect of clay type. *Journal of food science*, v. 76, n. 3, p. 40–48, 2011.

RHIM, J.W.; PARK, H.M.; HA, C.-S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. *Progress in Polymer Science*, v. 38, n. 10, p. 1629–1652, 2013.

ROCHA, A. C. P. F.; REAL ,L. E. P. *Introdução à análise térmica, sua aplicação ao estudo dos polímeros*, LNEC, Lisboa, 1991. 67 p.

SAMPAIO, E. M. V. *Morfologia de filmes de poliestirenos comerciais, produzidos por "casting" a partir de solução e termoprensagem*. 206f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1993.

SANTOS, J. P. *Avaliação do teor e análise qualitativa do ágar das espécies *Gelidiella acerosa* (Forsskal) Feldmann and *G. Hamel* (Gelidiales, rhodophyta) e *Gracilaria dominensis* (Kutzing) sonder ex dickie em costões rochosos dos municípios de Ilhéus e Uruçuca*. 94f. Dissertação (Mestrado em Biotecnologia) - Universidade Estadual de Feira de Santana, Feira de Santana, 2011.

SANYANG, M. L. et al. Development and characterization of sugar palm starch and poly(lactic acid) bilayer films. *Carbohydrate Polymers*, v. 146, p. 36–45, 2016.

SCRAMIN, J. A. et al. Characterisation of zein-oleic acid films and applications in fruit coating. *International Journal of Food Science & Technology*, v. 46, n. 10, p. 2145–2152, 2011.

SHANKAR, S.; REDDY, J. P.; RHIM, J.-W. Effect of lignin on water vapor barrier, mechanical, and structural properties of agar/lignin composite films. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 81, p. 267–273, 2015.

SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Amino acid mediated synthesis of silver nanoparticles and preparation of antimicrobial agar/silver nanoparticles composite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 130, p. 353–363, 2015.

SHANKAR, S.; RHIM, J.W. Preparation of nanocellulose from micro-crystalline cellulose: The effect on the performance and properties of agar-based composite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 135, p. 18–26, 2016.

SHI, J. et al. A chemical process for preparing cellulosic fibers hierarchically from kenaf bast fibers. *BioResources*, v. 6, n. 1, p. 879–890, 2011.

SHIM, Y. Y. et al. Flaxseed (*Linum usitatissimum L.*) bioactive compounds and peptide nomenclature: A review. *Trends in Food Science & Technology*, v. 38, n. 1, p. 5–20, 2014.

SIGMA ALDRICH. Desenvolvido por Sigma Aldrich, 2017. Disponível em: <<https://www.sigmaaldrich.com/brazil.html>> Acesso em : 01. Jan. 2017. Site.

SILVA, I. D. V. D. 2014. 65 f. *Preparação e caracterização de blendas formadas por goma xantana e poli (alcóol vinílico) para aplicação na área de liberação controlada de fármacos*. Trabalho de Conclusão de Curso (Bacharelado em Farmácia) - Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2014.

SKOOG, D. A.; HOLLER, F. J.; NIEMAN, T. A.; *Princípios de Análise Instrumental*, 5^a ed, Porto Alegre, Bookman, 2002, 836 p.

SLAVUTSKY, A. M.; BERTUZZI, M. A. Water barrier properties of starch films reinforced with cellulose nanocrystals obtained from sugarcane bagasse. *Carbohydrate Polymers*, v. 110, p. 53–61, 2014.

SOARES, I. F. E O. et al. Síntese e caracterização de biofilmes de amido plastificados com glicerol ou triacetina. *FOCO: caderno de estudos e pesquisas*, n. 7, 2014.

SOTHORNVIT, R.; KROCHTA, J. M. Plasticizer effect on mechanical properties of β -lactoglobulin films. *Journal of Food Engineering*, v. 50, n. 3, p. 149–155, 2001.

SOUZA, A. M. M. D. *Aplicação de biopolímeros extraídos de algas na produção de embalagens biodegradáveis*. 113f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade do Porto, Porto, 2008.

SPIER, V. C. *Caracterização espectroscópica e cromatográfica de copoliésteres biodegradáveis*. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Universidade do Estado de Santa Catarina, Joinville.2005.

SPOTNITZ, W. D.; BURKS, S. Hemostats, sealants, and adhesives: components of the surgical toolbox. *Transfusion*, v. 48, n. 7, p. 1502–16, 2008.

TIAN, H. et al. Microstructure and mechanical properties of soy protein/agar blend films: Effect of composition and processing methods. *Journal of Food Engineering*, v. 107, n. 1, p. 21–26, 2011.

TONELI, J. T. C. L.; MURR, F. E. X.; PARK, K. J. Estudo da reologia de polissacarídeos utilizados na indústria de alimentos. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 7, n. 2, p. 181–204, 2005.

TREYBALL, R.B. *Drying. Mass Tranfer Operations*. New York, McGraw-Hill, 1968, p. 569-575.

UOL. Desenvolvido por André Cabette Fábio, 2013. Algas vermelhas do Nordeste são usadas na produção de cerveja e doces. Disponível em: <<http://economia.uol.com.br/agronegocio/noticias/redacao/2013/09/27/usadas-na-producao-de-cerveja-algas-sao-cultivadas-no-nordeste-brasileiro.htm#fotoNav=3>> Acesso em : 31 Set. 2016. Site.

VAN WILLIGE RWG. 2002. 140f. *Effects of flavour absorption on foods and their packaging materiais*. PhD thesis - Wageningen University, The Netherlands, 2002.

VASCONCELOS, M. O. P. D. *Filmes bioativos de quitosana, alginato e suas blendas aditivadas com nanoZnO : produção e caracterização*. 66f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal Rural de Pernambuco, Recife, 2016.

- VEIGA-SANTOS, P. et al. Mechanical properties, hydrophilicity and water activity of starch-gum films: effect of additives and deacetylated xanthan gum. *Food Hydrocolloids*, v. 19, n. 2, p. 341–349, 2005.
- VERT, M. et al. Terminology for biorelated polymers and applications (IUPAC Recommendations 2012). *Pure and Applied Chemistry*, v. 84, n. 2, p. 377–410, 2012.
- VICENTE, A. A. et al. Improved hydrocolloid-based edible coatings/films systems for food applications. In: *Polysaccharides: Development, Properties and Applications*. TIWARIA, A. Ed. Ashutosh Tiwari, cap. 14, p. 299-332, 2010.
- VIDOTTI, E. C.; ROLLEMBERG, M. DO C. E. Algas: da economia nos ambientes aquáticos à bioremediação e à química analítica. *Química Nova*, v. 27, n. 1, p. 139–145, 2004.
- WANG, W. et al. Effect of vapor-phase glutaraldehyde crosslinking on electrospun starch fibers. *Carbohydrate polymers*, v. 140, p. 356–61, 2016.
- YAO, L.; HE, J. Recent progress in antireflection and self-cleaning technology – From surface engineering to functional surfaces. *Progress in Materials Science*, v. 61, p. 94–143, 2014.
- ZHENG, Y. et al. Energy analysis in the screw pressing of whole and dehulled flaxseed. *Journal of Food Engineering*, v. 66, n. 2, p. 193–202, 2005.