

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ALIMENTOS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE ALIMENTOS

SANDRA FIALHO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE AMIDO DE MANDIOCA COM HIDROLISADOS DE CELULOSE
BACTERIANA

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

CAMPO MOURÃO
2019

SANDRA FIALHO

**OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS
DE AMIDO DE MANDIOCA COM HIDROLISADOS DE CELULOSE
BACTERIANA**

Trabalho de Conclusão de Curso de Graduação, apresentado à disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do Curso Superior de Engenharia de Alimentos, do Departamento Acadêmico de Alimentos – DALIM – da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR – câmpus Campo Mourão, como requisito parcial para obtenção do título de Engenheira de Alimentos.

Orientadora: Profa. Dra. Fernanda Vitória Leimann

Co-orientadora: Profa. Dra. Mirela Vanin dos Santos Lima

CAMPO MOURÃO
2019



TERMO DE APROVAÇÃO

OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE AMIDO DE MANDIOCA COM HIDROLISADOS DE CELULOSE BACTERIANA POR

SANDRA FIALHO

Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) apresentado em 28/06/2019 às 15:00 hrs como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Alimentos. A candidata foi arguida pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho APROVADO.

Prof.^a Dr.^a. Fernanda Vitória Leimann
Orientadora

Prof.^a Msc. Franciele Leila Giopato Viell
Membro da banca

Prof.^a Msc. Maysa Ariane Formigoni
Membro da banca

Nota: O documento original e assinado pela Banca Examinadora encontra-se na Coordenação do Curso de Engenharia de Alimentos da UTFPR *Campus* Campo Mourão.

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO	6
2 OBJETIVOS	8
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA.....	9
3.1 Polímeros biodegradáveis.....	9
3.2 Amido.....	9
3.3 Celulose bacteriana	10
3.3.1 Hidrolisados de celulose bacteriana	11
4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS	13
4.1 Produção de celulose bacteriana.....	13
4.2 Purificação e hidrólise da celulose bacteriana.....	13
4.3 Elaboração dos filmes de amido com hidrolisados de celulose bacteriana.....	14
4.4 Caracterização dos filmes	15
4.4.1 Espessura	16
4.4.2 Gramatura.....	16
4.4.3 Solubilidade	16
4.4.4 Umidade.....	17
4.4.5 Tração.....	17
4.5 Análise estatística	18
5 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	19
6 CONCLUSÃO.....	22
REFERÊNCIAS.....	23

RESUMO

FIALHO, S. **Obtenção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Mandioca com Hidrolisados de Celulose Bacteriana.** 2019, 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2019.

Neste trabalho objetivou-se preparar e caracterizar filmes biodegradáveis de amido de mandioca contendo celulose bacteriana parcialmente purificada. Para tanto, o método “casting” foi utilizado para preparar filmes contendo ácido cítrico e glicerol e diferentes quantidades do hidrolisado de celulose bacteriana parcialmente purificada. Para a hidrólise da celulose bacteriana foram testados dois ácidos diferentes, ácido clorídrico e ácido sulfúrico. Os filmes obtidos foram caracterizados por espessura, gramatura, umidade, solubilidade em água e ensaio mecânico de tração. Os resultados sugerem que o tipo de ácido empregado para a obtenção do hidrolisado de celulose bacteriana parcialmente purificada teve influencia sobre solubilidade da mesma e possivelmente sobre as suas características químicas e moleculares, afetando conseqüentemente as características do filme. Foi possível também observar que o hidrolisado celulose bacteriana possui potencial para melhorar as características mecânicas de alguns filmes, já que houve aumento na resistência à tração, alongação e módulo de Young em relação ao controle sem o hidrolisado de celulose bacteriana.

PALAVRAS-CHAVE: Amido. Celulose bacteriana. Hidrolisado de celulose bacteriana. Resistência mecânica. Amido de mandioca.

ABSTRACT

FIALHO, S. **Production and Characterization of Cassava Starch Biodegradable Films with Bacterial Cellulose Hydrolysate.** 2019, 26 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação) – Curso Superior de Engenharia de Alimentos. Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2019.

This work aimed to prepare and to characterize cassava starch biodegradable films with bacterial cellulose hydrolysate partially purified. So, the casting method was used to prepare films added with citric acid and glycerol, and different amounts of bacterial cellulose hydrolysate partially purified. For the hydrolysis, two different acids were tested, hydrochloric acid and sulphuric acid. The films obtained were characterized by thickness, grammage, humidity, water solubility and mechanical tensile test. The results suggest that the type of acid used to obtain the bacterial cellulose hidrolysate partially purified influences solubility and possibly their chemical and molecular characteristics, affecting consequentially the film characteristics. The results showed that the bacterial cellulose hidrolysate partially purified has potential to improve the mechanical characteristics of films, since there was an increase in the tensile strength, elongation and Young's modulus of some films compared with control films, without bacterial cellulose hydrolysate.

KEYWORDS: Starch. Bacterial cellulose. Bacterial cellulose hidrolysate. Mechanical resistance. Cassava starch.

1 INTRODUÇÃO

A celulose ($C_6H_{10}O_5$)_n é um homopolissacarídeo linear e não ramificado, constituído por unidades de D-glicose, unidas através de ligações β -1,4-glicosídicas. É um dos polímeros mais abundantes encontrados na natureza, sendo de grande interesse para a ciência dos materiais, por apresentar grande potencial como material de reforço (BOBBIO; BOBBIO, 2001).

A celulose bacteriana difere da celulose vegetal quanto ao grau de polimerização. Além disso, os resíduos de glicose na celulose bacteriana formam uma rede reticulada de finas fibrilas, com elevada pureza química e cristalinidade, conferindo propriedades mecânicas satisfatórias, como elevada força de tensão, elasticidade, durabilidade, elevada capacidade de retenção e absorção de água. A celulose bacteriana é biodegradável, biocompatível e não alergênica (MOON et al., 2006; IGUCHI; YAMANAKA; BUDHIONO, 2000; KLEMM et al.; 2001; KLEMM et al., 2006).

Acetobacter xylinum (*Gluconacetobacter xylinus*) é uma bactéria gram-negativa, não patogênica, aeróbica, pertencente à família Acetobacteraceae, capaz de converter glicose, glicerol e outros substratos orgânicos em celulose em poucos dias. A celulose produzida tem a função de servir como um suporte (membrana gelatinosa) que permite ao micro-organismo crescer em contato com o oxigênio presente na interface meio/ar. A espessura da membrana depende do tempo de cultivo e, geralmente, pode chegar a 1 ou 2 centímetros (RECOUVREX, 2004). A alta cristalinidade da celulose bacteriana faz com que esta apresente propriedades mecânicas superiores à celulose vegetal.

Os nanocristais de celulose são os domínios cristalinos de fontes celulósicas, obtidos através do processo de hidrólise ácida. Quando isolados em solução, os nanocristais de celulose podem ser incorporados como material de reforço em matrizes poliméricas (MACHADO; DRUZIAN, 2012). Após a etapa de hidrólise da celulose é necessária a purificação do hidrolisado obtido para isolar a nanocelulose, por uma série de processos de separação (centrifugação, filtração, diálise e enxagues) além de muitas vezes ser necessária a aplicação de ultrassom para evitar aglomerados ao final do processo (REBOUILLAT; PLA, 2013).

Portanto, a celulose bacteriana tem recebido muita atenção no desenvolvimento de novos materiais por suas características únicas como, excelente

propriedade mecânica quando seca e hidratada, porosidade, elevada capacidade de retenção de água, moldabilidade, biodegradabilidade e excelente biocompatibilidade (BROW JR, 1999). Buscando menores custos com o processo de purificação, bem como um menor uso de água tendo em vista um processo sustentável, é necessário avaliar o efeito da adição de celulose bacteriana hidrolisada, e parcialmente purificada, na produção de filmes para embalagens com o intuito de obter produtos com melhores propriedades tecnológicas e menores custos.

2 OBJETIVOS

O presente trabalho teve como objetivo a obtenção e caracterização de filmes biodegradáveis de amido reforçado com celulose bacteriana hidrolisada (parcialmente purificada).

Para atingir o objetivo geral proposto os seguintes objetivos específicos foram estabelecidos:

- Obtenção dos hidrolisados da celulose bacteriana com H_2SO_4 e HCl;
- Purificação parcial dos hidrolisados por centrifugação e enxague;
- Preparação dos filmes pela técnica de “casting” utilizando amido de mandioca adicionados de diferentes concentrações de celulose bacteriana hidrolisada (parcialmente purificada);
- Caracterização dos filmes obtidos, através da determinação de espessura, gramatura, solubilidade e umidade;
- Avaliação das propriedades mecânicas através de teste de tração;
- Análise estatística dos resultados.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Polímeros biodegradáveis

Os polímeros sintéticos possuem boa propriedade funcional, mas não são biodegradáveis, causando problemas ambientais devido ao longo tempo necessário para a sua decomposição no ambiente (BONA, 2007). Em contrapartida, os polímeros biodegradáveis sofrem decomposição a partir da ação de micro-organismos como bactérias e fungos. Esses micro-organismos atuam no material polimérico por ação enzimática, consumindo-os de forma rápida sob condições favoráveis de biodegradação (MARTINS FRANCHETTI; MARC, 2006).

A biodegradação é caracterizada como uma degradação natural onde os compostos orgânicos são convertidos em compostos simples para o meio ambiente, a partir da mineralização e redistribuição do ciclo de carbono, do nitrogênio e do enxofre, com a presença essencial dos microrganismos (CHANDRA; RUSTGI, 1998).

Atualmente, existe um interesse crescente no uso de plásticos biodegradáveis, pois estes ajudam a minimizar os impactos ambientais que os plásticos sintéticos causam no meio ambiente. Porém, a produção de polímeros biodegradáveis apresenta alto custo quando comparada aos polímeros convencionais (BERTAN, 2003; CHARLES; GUILLAUMEA; GONTARDA, 2008; MORAES, 2009).

3.2 Amido

O amido pode ser obtido de diversas fontes vegetais, como cereais, raízes e tubérculos, e também de frutas e legumes, no entanto, a extração em nível comercial de amido se restringe aos cereais, raízes e tubérculos. O amido é o polissacarídeo de reserva dos vegetais e está armazenado na forma de grânulos, que apresentam certo grau de organização molecular, o que confere aos mesmos um caráter parcialmente cristalino, ou semicristalino, com graus de cristalinidade que variam de 20 a 45% (YOUNG, 1984).

O amido é formado por dois tipos de polímeros de glicose, a amilose e a amilopectina, com estruturas e funcionalidade diferentes. A amilose é um polímero linear composto por unidades de D-glicose ligadas por ligações α -(1 \rightarrow 4), com grau de polimerização de 200 a 3000, dependendo da fonte do amido. A amilopectina é

um polímero altamente ramificado, com unidades de D-glicose ligadas através de ligações α -(1 \rightarrow 4) e ramificações em α -(1 \rightarrow 6) (ELLIS et al., 1998). Variações nas proporções entre estes componentes e em suas estruturas e propriedades podem resultar em grânulos de amido com propriedades físico-químicas e funcionais muito diferentes, que podem afetar as suas aplicações industriais (MALI; GROSSMANN; YAMASHITA, 2010).

A aplicação do amido na produção de filmes se baseia nas propriedades químicas, físicas e funcionais da amilose para formar géis e na sua capacidade para formar filmes. As moléculas de amilose em solução, devido à sua linearidade, tendem a se orientar paralelamente, aproximando-se o suficiente para que se formem ligações de hidrogênio entre hidroxilas de polímeros adjacentes. Como resultado, a afinidade do polímero por água é reduzida, favorecendo a formação de pastas opacas e filmes resistentes (WURZBURG, 1986).

3.3 Celulose bacteriana

A celulose é muito utilizada para a produção de papel e na indústria de madeira, tendo como função emulsificador, agente dispersante, agente gelificante. Apenas uma pequena parcela é usada na elaboração das fibras sintéticas, que incluem acetatos e fibras de acetato ou também filmes de celulose regenerados (MORMIRO, 2002).

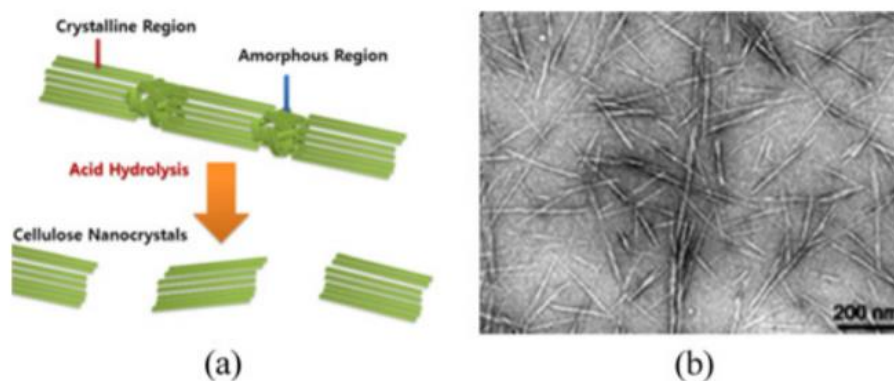
A celulose bacteriana produzida pela bactéria *Acetobacter xylinum*, apresenta boas características à resistência à tração, alta cristalinidade, elasticidade, alta capacidade de absorção e retenção de água e durabilidade (HIRAI; TSUJI; HORII, 2002).

Adrian Brown em 1886 foi o pioneiro a documentar estudos referentes à elaboração de celulose bacteriana. Sendo inicialmente descoberta através de uma fermentação acética tendo o formato de uma substância sobrenadante gelatinosa, reconhecida como celulose (KLEMM et al., 2001). A partir de 1960, os estudos sobre a celulose bacteriana (CB) foram intensificados, pois a CB é um polímero biodegradável, flexível, semipermeável, semitransparente e hidrofílico (FONTANA et al., 1990).

3.3.1 Hidrolisados de celulose bacteriana

A celulose é um material parcialmente cristalino que consiste em unidades de glicose ligadas umas às outras via ligação β entre duas unidades de glicose, juntamente com ligações de hidrogênio inter e intramoleculares em celulose cristalina (Figura 1). A hidrólise ácida da biomassa para produção de açúcares tem sido estudada intensivamente há 100 anos (MAKI-ARVELA et al., 2011). A ruptura das ligações β -1,4-glicosídicas por ácidos leva à hidrólise de polímeros de celulose, resultando na molécula de açúcar glicose ou oligossacarídeos. Ácidos minerais, como HCl e H₂SO₄, têm sido utilizados na hidrólise da celulose (DUSSAN et al., 2014).

Figura 1 - Hidrólise ácida da celulose resultando em nanocristais (a); Imagem de Microscopia Eletrônica de Transmissão de nanocristais de celulose (b).



Fonte: KIM et al. (2015).

Após a etapa de hidrólise da celulose é necessária a purificação do hidrolisado obtido para isolar a nanocelulose. Esta mistura é então submetida a uma série de etapas de separação (centrifugação ou filtração) e de lavagem/enxaguamento, seguida por diálise contra água deionizada para remover o ácido restante ou o sal neutralizado. Um passo final de separação por centrifugação ou filtração pode ser usado para remover quaisquer aglomerados maiores na suspensão final de nanopartículas de celulose. Tratamentos com ultrassom podem ser usados para facilitar a dispersão da celulose cristalina na suspensão (REBOUILLAT; PLA, 2013).

Os nanocristais de celulose são os domínios cristalinos de fontes celulósicas, obtidos através do processo de hidrólise ácida. Esses nanocristais possuem como

características a elevada rigidez, alta cristalinidade e tamanho nanométrico. Quando isolados em solução, os nanocristais de celulose podem ser incorporados como material de reforço em matrizes poliméricas, resultando na melhoria das propriedades mecânicas, de barreira, térmicas, ópticas e dielétricas, além de formar nanobiocompósitos totalmente biodegradáveis (MACHADO; DRUZIAN, 2012). A nanocelulose pode ser obtida a partir de várias fontes, incluindo algas, um animal marinho (tunicado) e biomassa vegetal. A nanocelulose também pode ser produzida pela biossíntese por algumas bactérias, sendo neste caso conhecida como celulose bacteriana (PHANTHONG et al., 2018).

A combinação de polímeros bio-baseados/renováveis com reforços renováveis poderia resolver a lacuna de propriedade-desempenho entre polímeros renováveis e baseados em petróleo, que normalmente possuem características funcionais melhores. De fato, a natureza utiliza materiais compósitos para estruturas de suporte de carga. A madeira e o osso mostram melhores propriedades mecânicas do que a maioria dos compósitos de base biológica sintética e podem permitir o desenvolvimento de novos materiais. O conceito do uso da nanocelulose como reforço em materiais poliméricos originou-se da possibilidade de explorar a alta rigidez e resistência dos cristais de celulose em aplicações de compósitos (LEE et al., 2014).

Tendo em vista o desenvolvimento de materiais biodegradáveis a partir do amido com maior aplicabilidade, este trabalho avaliou efeito do hidrolisado de celulose bacteriana, parcialmente purificada, sobre as propriedades mecânicas de filmes de amido de mandioca.

4 MÉTODOS E PROCEDIMENTOS

4.1 Produção de celulose bacteriana

A cultura “mãe do Kombuchá – Scoby” é rica em bactérias acéticas como *Gluconacetobacter xylinum*, capaz de produzir celulose bacteriana. Assim a cultura mencionada foi ativada a partir de um meio de cultura conforme indicado pelo produtor da cultura. Então, 4 g de chá verde foram adicionados em 1000 mL de água mineral fervida, permanecendo em repouso por 5 minutos seguiu-se uma filtração simples e ao filtrado adicionou-se 20 g de mel puro e 50 mL de vinagre de maçã, homogeneizou-se o caldo e este foi adicionado a um frasco de vidro estéril. Quando o caldo atingiu a temperatura ambiente adicionou-se a cultura Scoby, e o frasco foi tampado com tecido de algodão estéril, por fim este permaneceu em repouso à temperatura ambiente por 15 dias. Após este período a película de celulose bacteriana obtida foi retirada do caldo e purificada.

4.2 Purificação e hidrólise da celulose bacteriana

A celulose bacteriana foi purificada conforme descrito por Almeida (2010), através de lavagens com água deionizada, seguindo-se de tratamento com NaOH 0,2 M a 90 °C por 30 min e novamente lavadas com água deionizada. Então a celulose bacteriana foi triturada em liquidificador com 50 mL de água destilada, filtrada e hidrolisada.

Para a hidrólise, foram testados dois ácidos: (i) HCl: 19 g da celulose bacteriana foram adicionadas à 250 mL de HCl 4 M, sob agitação lenta à 100 °C por 4 horas, e (ii) H₂SO₄: 19 g de celulose bacteriana foram adicionadas à 250 mL de H₂SO₄ 65% (m/m) sob agitação lenta à 70 °C por 10 minutos.

Após hidrólise, realizou-se a purificação parcial do material, que passou por centrifugação a 6000 rpm por 30 minutos. O sobrenadante foi descartado, e as fibras lavadas até a água de lavagem apresentar pH neutro. Por fim, o hidrolisado de celulose parcialmente purificado foi disperso em 40 mL de água destilada e armazenado sob refrigeração.

Figura 2 - Celulose bacteriana lavada com água deionizada.



Fonte: autor

4.3 Elaboração dos filmes de amido com hidrolisados de celulose bacteriana

Os filmes foram preparados pela técnica de “casting”, que consiste na desidratação de uma solução filmogênica. A solução filmogênica foi obtida pela dispersão de diferentes quantidades de celulose bacteriana, sendo E1 (2,7 g), E2 (6,5 g) e E3 (10 g) em 160 mL de água destilada sob agitação. Em seguida, foi adicionado 5,4 g de amido de mandioca e prosseguiu-se com o aquecimento até 90 °C, para a gelatinização do amido.

Após 10 minutos foi adicionado 0,12 g de ácido cítrico, visando a reticulação do amido, e por fim resfriou-se a solução até 60 °C e então adicionado 2,20 g de glicerol (plastificante). As soluções foram vertidas em formas de silicone e secas em estufa de circulação de ar a 50 °C por 24 horas.

Figura 3 - Solução filmogênica.



Fonte: autor

4.4 Caracterização dos filmes

Os filmes foram caracterizados quanto à espessura, gramatura, solubilidade, umidade e teste de tração.

Figura 4 - Filmes biodegradáveis de amido de mandioca com hidrolisados de celulose bacteriana ($E3H_2SO_4$).



Fonte: autor

4.4.1 Espessura

A partir de cada filme produzido foram cortadas dez amostras com tamanho de 3 x 1 cm. Para medir a espessura das amostras foi empregado um micrometro digital (marca Pantec). Em todas as amostras foram medidos 3 pontos aleatoriamente (BEHRENCHEM, 2014).

Figura 5 - Micrometro Digital, Pantec.



Fonte: Autor

4.4.2 Gramatura

A gramatura foi determinada em triplicata, segundo metodologia proposta por Sarantópoulos et al. (2002). Para tanto, uma área de 2 cm² do filme foi pesada em balança analítica (marca Bioscale) para determinação de massa da amostra (P) e a gramatura em g.cm⁻² foi calculada de acordo com a Equação 1.

$$G = 1000 \frac{P}{A} \quad (1)$$

Onde: G = gramatura (g.cm⁻²); P = massa do filme (g); A = área do filme (cm²).

4.4.3 Solubilidade

A determinação da solubilidade em água foi feita em triplicata onde as amostras foram cortadas no tamanho de 2 x 2 cm e secas a 50 °C ± 2 °C por 2 horas. Em seguida a massa inicial foi determinada em balança analítica (marca Bioscale). As amostras foram adicionadas em um erlenmeyer contendo 50 mL de água destilada e colocadas sob agitação de 50 rpm, por 24 horas à temperatura ambiente. Após este período foi feita a filtração e o resíduo seco à temperatura de 105 °C por 24 horas em estufa com circulação de ar (marca Cienlab).

Posteriormente, o material foi pesado em balança analítica e a solubilidade do filme foi expressa em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial (GONTARD, 1994).

4.4.4 Umidade

A umidade dos filmes foi determinada em triplicata de acordo com a metodologia estabelecida pelo Instituto Adolfo Lutz (2008). Foram utilizados cadinhos de porcelana limpos, e secos em estufa (marca Cinlab) por 2 horas a 105 °C. Após a secagem os cadinhos foram resfriados em dessecador, e então adicionadas as amostras e pesadas em balança analítica (marca Bioscale). Os cadinhos contendo as amostras foram colocados em estufa com circulação de ar a 105 °C por 24 horas, até massa constante. Posteriormente, os cadinhos foram resfriados em dessecador e pesados. A umidade foi calculada de acordo com a Equação 2 com os resultados obtidos expressos em porcentagem (%).

$$\text{Umidade} = \frac{A-B}{C} \cdot 100 \quad (2)$$

Onde: A = Massa inicial (cadinho + amostra) [g]; B = Massa final (cadinho + amostra após secagem) [g]; C = Massa da amostra [g].

4.4.5 Tração

Os testes de tração seguiram a metodologia definida pela American Society for Testing and Material (ASTM-F1306) realizados em texturômetro (TA-XT Express Enhanced, Stable Micro Systems). As amostras cortadas em círculos de 3 cm de diâmetro foram previamente condicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada de brometo de sódio com umidade relativa de 57% pelo período de 48 horas. As películas foram então submetidas ao teste de tração onde a resistência à tração foi determinada.

$$RT = \frac{F_{m\acute{a}x}}{A_s} \quad (3)$$

$$\varepsilon = \frac{\Delta L}{L_0} \quad (4)$$

$$MY = \frac{RT}{\varepsilon} \quad (5)$$

Onde: RT= resistência à tração; $F_{\text{máx}}$ = força máxima na ruptura; A_s = área da secção transversal do corpo de prova; ε = alongação; ΔL = variação no comprimento do corpo de prova; L_0 = comprimento inicial do corpo de prova; MY = módulo de Young.

Figura 6 - Equipamento utilizado para o Teste de tração, TA-XT Express Enhanced Stable Micro Systems.



Fonte: Autor

4.5 Análise estatística

Os resultados obtidos foram analisados quanto à variância (ANOVA) a 95% de significância e os resultados que apresentarem diferença significativa entre os tratamentos foram diferenciados pelo teste de Tukey. O *software* Statistica 10 foi utilizado para análise dos resultados.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados referentes às análises de espessura, gramatura, solubilidade e umidade dos filmes estão apresentados na Tabela 1.

Tabela 1 - Espessura, gramatura, umidade e solubilidade dos filmes de amido contendo diferentes concentrações de hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, obtidos com HCl ou H₂SO₄.

Ensaio	Espessura (mm)	Gramatura (g/cm ²)	Umidade (%)	Solubilidade (%)
Controle	0,432 ^{cd} ± 0,082	0,025 ^{ab} ± 0,003	9,070 ^c ± 0,583	48,380 ^b ± 7,727
E1HCl	0,540 ^a ± 0,031	0,021 ^b ± 0,001	10,404 ^b ± 0,395	36,506 ^b ± 6,794
E2HCl	0,152 ^b ± 0,020	0,021 ^b ± 0,005	9,309 ^c ± 0,197	32,285 ^b ± 6,861
E3HCl	0,448 ^{cd} ± 0,043	0,021 ^b ± 0,0007	9,258 ^c ± 0,159	31,086 ^b ± 1,662
E1H₂SO₄	0,453 ^c ± 0,013	0,022 ^b ± 0,004	9,924 ^{bc} ± 0,270	77,699 ^a ± 15,132
E2H₂SO₄	0,443 ^{cd} ± 0,038	0,026 ^{ab} ± 0,004	12,550 ^a ± 0,296	79,474 ^a ± 14,727
E3H₂SO₄	0,372 ^d ± 0,030	0,035 ^a ± 0,004	9,455 ^c ± 0,094	88,601 ^a ± 5,261

*Valores médios, na mesma coluna, seguidos de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

A gramatura é definida como a massa do filme, sobre a área do mesmo, e está diretamente relacionada com a resistência mecânica e de barreiras dos filmes, sendo que maiores gramaturas oferecem maiores resistências mecânicas (SARANTOPOLIS et al., 2002).

Analisando a Tabela 1 pode-se observar que houve diferença significativa ao nível de 5% na espessura e na gramatura dos filmes, sugerindo que o método de preparação por “casting” não foi adequado para produzir filmes uniformes em relação a estes parâmetros físicos. Isso pode ter ocorrido em função de eventuais desníveis nas bandejas da estufa o que favoreceu a obtenção de diferentes espessuras em um mesmo filme e conseqüentemente diferentes gramaturas.

A análise de umidade apresentou resultados com diferença significativa ao nível de 5%. O tratamento controle, que não possuía hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, apresentou menor nível de umidade comparado aos demais tratamentos, sendo que pode-se observar que a umidade varia quando se adiciona hidrolisados de celulose bacteriana.

Em relação à solubilidade, é possível observar que a adição de hidrolisados de celulose bacteriana, obtidos com HCl, resultou na redução da solubilidade. Além disso, quanto maior a concentração de hidrolisados de celulose bacteriana menor foi a solubilidade do biofilme quando comparado ao controle sem os hidrolisados de celulose bacteriana. O inverso foi verificado nas amostras preparadas com hidrolisados de celulose bacteriana, obtidos com H₂SO₄. Nesse tratamento também foi possível verificar que o aumento da concentração de hidrolisados de celulose bacteriana resultou em aumento da solubilidade dos filmes. Pode-se sugerir que o hidrolisado de celulose bacteriana obtido com H₂SO₄ possui grupos SO₄⁻² que se ligam à água, aumentando consequentemente a solubilidade do material.

Os resultados das propriedades mecânicas de resistência à tração, alongação na ruptura e módulo de Young dos filmes estão apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 - Resistência a tração (MPa), alongação na ruptura (%) e módulo de Young (MPa) dos filmes de amido contendo diferentes concentrações de hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, obtidos com HCl ou H₂SO₄.

Ensaio	Resistência à tração (MPa)	Elongação (%)	Módulo de Young (MPa)
Controle	3,111 ^{bc} ± 0,076	1,257 ^c ± 0,066	248,2 ^b ± 19,3
E1HCl	3,036 ± 0,421	1,550 ^b ± 0,006	195,8 ^b ± 26,4
E2HCl	10,032 ^a ± 0,656	7,121 ^a ± 0,014	140,9 ^b ± 8,9
E3HCl	**	**	**
E1H₂SO₄	4,990 ^b ± 1,834	0,019 ^d ± 0,002	27353,0 ^{ab} ± 13102,0
E2H₂SO₄	3,347 ^{bc} ± 0,084	0,003 ^d ± 0,003	370554,5 ^a ± 362109,5
E3H₂SO₄	**	**	**

*Valores médios, na mesma coluna, seguidos de letras diferentes apresentam diferença estatisticamente significativa ($p \leq 0,05$) pelo Teste de Tukey.

**amostras não romperam.

As propriedades mecânicas dos filmes dependem da interação entre os componentes, isto é, dependem da formação de ligações moleculares fortes ou numerosas entre as cadeias (HENRIQUE, 2002).

Segundo Sarantópoulos et al. (2002) as propriedades de tração são fundamentais para a identificação e caracterização dos filmes, avaliando a qualidade dos materiais utilizados. Na Tabela 2 pode ser observado que para o filme E2HCl,

produzido com hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, obtido com HCl, a resistência a tração aumentou em relação ao tratamento controle. No entanto, isso não foi observado para o filme E1HCl, possivelmente por possuir baixa concentração de hidrolisados de celulose bacteriana no biofilme.

A análise para resistência a tração e módulo de Young apresentou resultados com diferença significativa ao nível de 5% de significância. O módulo de Young destas amostras não diferiu significativamente em relação ao controle que não possuía hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, sugerindo que os hidrolisados de celulose bacteriana não aumentaram a rigidez do material. Observou-se ainda, aumento na elongação em função do aumento da quantidade de hidrolisados de celulose bacteriana quando comparado ao controle.

Já para os filmes produzidos com hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada, obtidos com H_2SO_4 , não se observou diferença significativa na resistência à tração em relação ao controle, porém houve decréscimo na elongação das amostras o que promoveu um aumento na rigidez do material, podendo-se observar isso pelo aumento do módulo de Young (Tabela 2).

Para as amostras com maior concentração de hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificado (E3HCl e E3 H_2SO_4) não foi possível realizar a medida por limitação do equipamento, mas observou-se durante a realização do ensaio, que estas amostras sofreram elongação até o limite máximo alcançado pelo equipamento sem que ocorresse a ruptura das mesmas. Tal fato sugere aumento na elasticidade destes filmes.

6 CONCLUSÃO

Com a realização do presente trabalho pôde-se concluir que é possível obter de forma simples e rápida hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada; e que estes hidrolisados de celulose bacteriana podem ser empregados como material de reforço em polímeros naturais biodegradáveis obtendo-se filmes lisos e transparentes.

Os resultados sugerem que existe melhoria nas propriedades mecânicas dos filmes preparados com os hidrolisados de celulose bacteriana. Além disso, constata-se que o ácido empregado no processo de hidrólise tem influencia sobre as características físico-químicas do material final, visto que a solubilidade dos filmes foi maior quando se utilizou hidrolisados de celulose bacteriana obtidos com H_2SO_4 .

No entanto, mais estudos devem ser realizados no intuito de avaliar a relação entre o ácido empregado na hidrólise e as características físico-químicas dos hidrolisados de celulose bacteriana. Além disso, deve-se verificar o uso de maiores concentrações de hidrolisados de celulose bacteriana parcialmente purificada a fim de obter biofilmes ainda mais adequados para diversas aplicações.

REFERÊNCIAS

- ALMEIDA, D.M. de. **Biofilme de blenda de fécula de batata e celulose bacteriana na conservação de fruta minimamente processada**. Tese (Doutorado em Processos Biotecnológicos Agroindustriais) - Setor de Tecnologia, Universidade Federal do Paraná, Curitiba, 2010.
- AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS - ASTM. **Standard test methods for tensile properties of thin plastic sheet. ASTM D882-00**. p.9; Philadelphia, 2001.
- ARAKI, J.; WADA, M.; KUGA, S.; OKANO, T. **Flow properties of microcrystalline cellulose suspension prepared by acid treatment of native cellulose, *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects***; v.142, p. 75-82, 1998.
- ARVELA, P.M.; SALMI, T.; HOLMBOM, B.; WILLFOR, S.; MURZIN, D. Y.; **Synthesis of Sugars by Hydrolysis of Hemicelluloses- A Review**. Chemical Reviews, 2011.
- BEHRENCHEM, L. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis de amido incorporados com zeólita**. Trabalho de Conclusão de Curso (Graduação em Tecnologia de Alimentos) - Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campo Mourão, 2014.
- BERTAN, L.C. **Desenvolvimento e caracterização de filmes simples e compostos a base de gelatina, ácidos graxos e breu branco**. Dissertação (Mestrado em Alimentos e Nutrição) - Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2003.
- BOBBIO, P.A.; BOBBIO, F.O. **Química do processamento de alimentos**. 3. Ed.; p. 60-62, 3.ed. São Paulo: Varela, 2001.
- BONA, J.C. **Filmes biodegradáveis a partir de blendas de amido com polietileno**. (Mestrado em Engenharia de Alimentos) – Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2007.
- BROW JR., R.M. **Cellulose structure and biosynthesis. *Pure Applied Chemistry***. v. 71 p. 767-775, 1999.
- CHANDRA, R.; RUSTGI, R. **Biodegradable polymer**. 7. Ed. [S.l.]: [s.n.], v. 23, p.1273-1335,1998.
- CHARLES, F.; GUILLAUME, C.; GONTARDA, N.A. **Effect of passive and active modified atmosphere packaging on quality changes of fresh endives**. *Postharvest Biology and Technology*, v. 48, p. 22-29. Amsterdam, 2008.
- DUSSAN, K.; MORAES, E. J. C. M.; DA SILVA, D.D.V.; DE ARRIDA. P.V. **Dilute-acid hydrolysis of cellulose to glucose from sugarcane bagasse**. *Chemical Engineering Transactions*, 2014.

ELLIS, R.P.; COCHRANE, M.P.; DALE, M.F.B.; DUFFUS, C.M.; LYNN, A.; MORRISON, I.M.; PRENTICE, R.D.M.; SWANSTON, J.S.; TILLER, S.A. **Starch production and industrial use (Review)**. *Journal of Science Food and Agriculture, London*, v.77, n. 3, p.289-311, 1998.

FONTANA, J.D.; DE SOUZA, A.M.; FONTANA, C.K.; TORRIANI, I.L.; MORESCHI, J.C.; GALLOTTI, B.J.; DE SOUZA, S.J.; NARCISCO, G.P.; BICHARA, J.A.; FARAH, L.F. **Acetobacter cellulose pellicle as a temporary skin substitute**. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, v. 24-25, n. 1, p. 253-264, 1990.

GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. **Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties**. *International Journal of Food Science and Technology*, v.29, p. 39-50, 1994.

HENRIQUE, C.M., **Caracterização de filmes de féculas modificadas de mandioca como subsídios para aplicação em pós-colheita de hortaliças**. Tese de Doutorado, Universidade Estadual de São Paulo (UNESP), Faculdade de Ciências Agrônômicas, Botucatu – São Paulo, 2002.

HIRAI, A.; TSUJI M., HORII, F. **Cellulose**, v.9, p.105-113, jun, 2002.

IGUCHI, M.; YAMANAKA, S.; BUDHIONO, A. **Bacterial cellulose- a masterpiece of nature's arts**. *Journal of Materials Science*, v.35, n.2, p.261-270, 2000.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (IAL). **Normas Analíticas do Instituto Adolfo Lutz. Métodos químicos e físicos para análise de alimentos**, 4.Ed. v.4. São Paulo: IMESP, 2008.

KIM, J.; SHIM, B. S.; KIM, H. S.; LEE, Y.J; MIN, S.; JANG, D.; ABAS, Z.; KIM, J. **Review of Nanocellulose for Sustainable Future Materials**, v. 2, n. 2, p.197-213, 2015.

KLEMM, D.; HEUBLEIN. B.; FINK, H.P.; BOHN, A.A. **Cellulose: Fascinating biopolymer and sustainable raw material**. *Angewandte Chemie International Edition*, v.44, n.22, p.3358-3393, 2001.

KLEMM, D.; SCHUMANN, D.; KRAMER, F.; HESSLER, N.; HORNUNG, M.; SCHMAUDER, H.P. **Nanocelluloses, as innovative polymers in research and application**. *Advances in Polymer Science*, v.205, p.49-96, 2006.

LEE, K., Y.; AITOMAKI, Y.; BERGLUND, L.A.; OKSMAN, K.; BISMARCK, A. **On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites**, *Composites Science and Technology*, 105 15–27, 2014.

MACHADO, B.A.S.; DRUZIAN, J.I.; NUNES, I.L.; PEREIRA, F.V. - **Desenvolvimento e avaliação da eficácia de filmes biodegradáveis de amido de mandioca com nanocelulose como reforço e com extrato de erva-mate como aditivo antioxidante**. *Cienc. Rural* v. 42, n. 11, novembro, 2012.

MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; YAMASHITA, F. - **Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. Semina: Ciências Agrárias**, v. 31, n. 1, p. 137-156, Londrina, jan./mar., 2010.

MARTINS FRANCHETTI, S.M.; MARC, J.C. **Polímeros Biodegradáveis – Uma Solução Parcial para Diminuir a Quantidade dos Resíduos Plásticos. Revista Química Nova**, v. 29, p. 811-816, Rio Claro, março 2006.

MOON, S.H.; PARK, J.M.; CHUN, H.Y.; KIM, S.J. **Comparison of physical properties of bacterial cellulose produced in diferente culture conditions using Saccharified food wastes. *Biotechnology and Bioprocess Engineering***, v.11, p.26-31, 2006.

MORMINO, R.P. **Evaluation and applications of a rotating disk reactor producing bacterial cellulose.** 130 f. Thesis (Chemical Engineering) – Faculty of Rensselaer Polytechnic Institute, New York, 2002.

PHANTHONG, P.; REUBROYCHAEROEN, P.; HAO, X.; XU, G.; ABUDULA, A.; GUAN, G. **Nanocellulose: Extraction and application, Carbon Resources Conversion.** 1 32–43, 2018.

REBOUILLAT, S. PLA, F. **State of the Art Manufacturing and Engineering of Nanocellulose: A Review of Available Data and Industrial Applications.** Journal of Biomaterials and Nanobiotechnology; v.4, p.165-188, 2013.

RECOUVREX, D.O.S. **Produção de celulose bacteriana: identificação do operon bcs e produção de biofilme celulósico por *Chromobacterium violaceum*.** Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Universidade Federal de Santa Catarina, Santa Catarina, 2004.

SARANTÓPOULOS, C.I.G.L; OLIVEIRA, L.M. de; PADULA, M.; et al. **Embalagens plásticas flexíveis: principais polímeros e avaliação das propriedades.** CETEAI/ITAL, Campinas. 2002.

WURZBURG, O.B. **Cross – linking starches. In: Wurzburg, O. B. Modified starches: properties and uses.** Boca Raton: CRC Press, p. 41-53, 1986.

YOUNG, H. Fractionation of starch. In: WHISTLER, R. L.; BEMILLER, J. N.; PASCHALL, E. F. (Ed.). **Starch chemistry and technology.** 2. Ed., p. 249-283 Orlando,USA: Academic Press, 1984.