



CAMILA MARRA ABRAS

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA, CELULOSE
NANOFIBRILADA E ÓLEO ESSENCIAL DE GENGIBRE
(*Zingiber Officinale L.*) PARA O DESENVOLVIMENTO DE
FILMES NANOCOMPÓSITOS**

LAVRAS - MG

2018

CAMILA MARRA ABRAS

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA, CELULOSE NANOFIBRILADA E ÓLEO
ESSENCIAL DE GENGIBRE (*Zingiber Officinale L.*) PARA O
DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

Orientadora
Dra. Maria Lucia Bianchi

LAVRAS - MG

2018

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Abras, Camila Marra.

Utilização de quitosana, celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre (*Zingiber Officinale L.*) para o desenvolvimento de filmes nanocompósitos / Camila Marra Abras. - 2018.

61 p.

Orientador(a): Maria Lucia Bianchi.

Tese (doutorado) - Universidade Federal de Lavras, 2018.
Bibliografia.

1. Filmes Nanocompósitos. 2. Nanobiocompósitos. 3. Óleo essencial de gengibre. I. Bianchi, Maria Lucia. II. Título.

**UTILIZAÇÃO DE QUITOSANA, CELULOSE NANOFIBRILADA E ÓLEO
ESSENCIAL DE GENGIBRE (*Zingiber Officinale L.*) PARA O
DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS**

**USE OF CHITOSAN, NANOFIBRILLATED CELLULOSE AND GINGER
ESSENTIAL OIL (*Zingiber Officinale L.*) FOR THE DEVELOPMENT OF
NANOCOMPOSITES FILMS**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Agroquímica, área de concentração Química Ambiental, para a obtenção do título de Mestre.

APROVADA em 20 de dezembro de 2018.
Dr. Juliano Elvis de Oliveira UFLA
Dra. Vássia Carvalho Soares IFMG

Profa. Dra. Maria Lucia Bianchi
Orientadora

**LAVRAS - MG
2018**

“Para aqueles que amo...”

AGRADECIMENTO

A Deus, pela vida, saúde e por ter usado pessoas maravilhosas para me ajudar na realização deste projeto.

Agradeço a minha família por todo amor, apoio e compreensão. Em especial ao Rodrigo por me incentivar, acreditar em mim e por toda a paciência que teve comigo. A Tamara pelo apoio, força e dedicação a minha vida e a dos meus filhos. Aos meu pais pelas boas energias e orações.

A professora, Dra. Maria Lucia Bianchi, a nossa “Malu” pelas orientações, pela amizade, carinho, positividade e por tudo que me proporcionou.

Aos amigos do laboratório pelo companheirismo, compreensão e ajuda nos momento que precisei.

Aos alunos de iniciação científica Karina e Lucas pela ajuda.

À Universidade Federal de Lavras, especialmente ao Programa de Pós graduação em Agroquímica, pela oportunidade.

Ao CNPq, pela concessão da bolsa de mestrado.

A CAPES (O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001) e a FAPEMG.

RESUMO

Grande parte dos produtos que estão presentes em nosso cotidiano, se utilizam de matéria prima oriunda do petróleo. No entanto uso demasiado, o descarte inadequado de produtos derivados desta matéria prima (quando se trata do pós consumo e o tempo de vida útil de seus produtos derivados) vem impactando na conservação e sustentabilidade do planeta. Portanto,

alicerçando-se em uma perspectiva de reaproveitamento de resíduos, esse estudo tem como proposta sugerir uma nova possibilidade para esta realidade cotidiana através da utilização de matérias primas oriundas da indústria de pesca e celulose, a partir do desenvolvimento filmes nanocompósito de quitosana (Q), celulose nanofibrilada (NF) e óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale L.*) (OEG). Os componentes do óleo essencial de gengibre foram identificados a partir da análise de cromatográfica gasosa acoplada ao espectrômetro de massas (GC/MS). A caracterização a matriz polimérica (Q), do reforço (NF), do óleo (OEG) e dos filmes nanocompósitos foram feitas por análise termogravimétrica (TAG) e espectroscopia de infravermelho por reflexão atenuada (FTIR). A avaliação microestrutural dos filmes foi realizada por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os estudos de degradação dos filmes nanocompósitos foram feitos por degradação artificial em câmara de envelhecimento acelerado e biodegradação em solo simulado. Também foram analisadas as propriedades mecânicas (resistência a tração e módulo de elasticidade) e físicas (umidade, permeabilidade ao vapor de água e propriedade óptica) dos filmes. A cromatografia do óleo usado identificou o zingibereno como componente majoritário. A contribuição dos constituintes foram observadas por meios das análises como TGA e FTIR. Os resultados do MEV mostraram filmes nanocompósitos com ausência de separação de fases, compactos e com bom efeito de preenchimento, tornando-se um fator positivo na melhora das resistências mecânicas. A adição de celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre aumentou o bloqueio ao vapor de água, a resistência a tração mostrando maior eficiência nos filmes nanocompósitos que apresentam máxima concentração de quitosana, no entanto não foi observado para o módulo de elasticidade. A transparência dos filmes foi diminuída com a adição de quitosana, celulose nanofibrilada e/ou óleo essencial de gengibre. Os filmes nanocompósitos apresentaram alta biodegradabilidade. A homogeneidade e a transparência estão presentes nos compósitos e são características essenciais para as que os filmes possam atuar como revestimentos de alimentos. O estudo mostrou o potencial individual e de interação dos materiais constituintes dos filmes nanocompósitos. Diante disso, tornam-se promissores para a produção de embalagens não poluentes.

Palavras-chave: Nanobiocompósitos. Matriz polimérica. Material de reforço. Óleo Essencial de gengibre.

ABSTRACT

Most of the products in our daily lives are petroleum-based materials. However, using petroleum has impacted the conservation and sustainability of the planet, especially considering shelf life and post consumption. Thus, based on a perspective of waste reuse, this study proposes a new possibility for this daily reality through the use of raw materials from

the fishing and the cellulose industry. We developed nanocomposite films of chitosan (Q), nanofibrillated cellulose (NF) and ginger essential oil (*Zingiber officinale* L.) (OEG). The components of the ginger essential oil were identified using Gas chromatography–mass spectrometry (GC-MS). The polymer matrix (Q), reinforcement (NF), oil (OEG), and nanocomposite films were characterized by thermogravimetric analysis (TG) and Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR). The microstructural evaluation of the films was performed by scanning electron microscopy (SEM). The degradation studies of the nanocomposite films were carried out by artificial degradation in accelerated aging chamber and biodegradation in simulated soil. The mechanical properties (tensile strength and modulus of elasticity) and physical properties (moisture, water vapor permeability, and optical properties) of the films were also analyzed. The chromatographic results of the oil identified zingiberene as the major component. The contribution of the constituents was observed by means of TG and FTIR analysis. SEM results showed that the nanocomposite films presents absence of phase separation, besides being compact and with good filling effect, which is a positive factor in the improvement of mechanical resistance. The addition of nanofibrillated cellulose and ginger essential oil increased the blockade to water vapor. The tensile strength showed higher efficiency in the nanocomposite films that present maximum concentration of chitosan. However, it was not observed for elasticity. The transparency of the films was decreased with the addition of chitosan, nanofibrillated cellulose and/or ginger essential oil. Nanocomposite films showed high biodegradability. Homogeneity and transparency are present in the composites and are essential characteristics for which the films can act as food packaging. The study showed the individual and interaction potential of the constituent materials of the nanocomposite films. As a result, they become promising for the production of non-polluting packaging.

Keywords: Nanobiocomposites. Polymer matrix. Reinforcing material. Ginger essential oil.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1- (a) Estrutura química da quitina, (b) Estrutura química da quitosana.	16
Figura 2 - Representação esquemática da celulose.	18

Figura 3 - Representação esquemática da fibra celulósica.	19
Figura 4 - Representação esquemática das ligações de hidrogênio da Celulose.	19
Figura 5 - Zingibereno	23
Figura 6 - Fases de Produção da NF: (a) Polpa celulósica branqueada; (b) Polpa celulósica hidratada; (c) Moinho desfibrilador "Grinder"; (d) Gel formado após 30 passagens da suspensão de polpa celulósica; (e) Micrografia (MEV) da celulose nanofibrilada.	25
Figura 7 - Esquema de preparação da solução filmogênica.	Erro! Indicador não definido.
Figura 8- MEV: observação da superfície dos filmes Q1 (a), Q2 (b), NF (c)..	Erro! Indicador não definido.
Figura 9 - MEV dos filmes nanocompósitos: micrografia de superfície C1-2-1 (a), C1,5-6-2(II) (b), C2-10-3 (c) e micrografia transversal C1-2-1 (d), C1,5-6-2(II) (e) e C2-10-3 (f).	Erro! Indicador não definido.
Figura 10 - Estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos C1-2-1 e C2-10-3, dos filmes NF, Q2 e do OEG.	39
Figura 11 - Estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos C1-2-1 (a) e C2-10-3 (b).	40
Figura 12 - Bandas de absorção das matrizes e nanocompósitos na região do infravermelho.	41
Figura 13 - Percentual de perda de massa após degradação em câmara de envelhecimento acelerado.	42
Figura 14 - Filme de NF antes (a) e após a degradação artificial (b).	Erro! Indicador não definido.
Figura 15 - Filme nanocompósito C1-2-3: antes da degradação artificial (a), após a degradação artificial (b) e após biodegradabilidade (c).....	44
Figura 16 - Transmitância óptica dos filmes de quitosana, celulose nanofibrilada e nanocompósitos.	45
Figura 17 - Umidade dos filmes de quitosana, celulose nanofibrilada e nanocompósitos.	47
Figura 18 - Ensaio mecânico dos filmes: nanocompósitos, celulose nanofibrilada e quitosana.	50

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Variância das concentrações de quitosana (Q), celulose nanofibrilada (NF) e óleo essencial de gengibre (OEG).....	26
Tabela 2 - Concentrações das soluções filmogênicas.....	26
Tabela 3 - Principais componentes do óleo essencial de gengibre.....	33
Tabela 4 - Valores de espessura e umidade dos filmes de NF, Q e nanocompósitos.....	46
Tabela 5 - Espessura e permeabilidade ao vapor de água (WVP).....	48

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	12
2	OBJETIVO	14
2.1	Objetivo geral	14
2.2	Objetivo específico	14
3	REFERENCIAL TEÓRICO	15
3.1	Compósitos e Nanocompósitos (C)	15
3.2	Quitina e Quitosana (Q)	16
3.3	Celulose	17
3.4	Celulose nanofibrilada (NF)	20
3.5	Óleos essenciais (OEs)	21
3.6	Óleo essencial de Gengibre (OEG)	22
4	MATERIAL E MÉTODOS	24
4.1	Materiais: Matéria prima para a obtenção dos nanocompósitos	24
4.2	Métodos	24
4.2.1	Obtenção da celulose nanofibrilada (NF)	24
4.2.2	Preparação da Solução de Quitosana	25
4.3	Testes	27
4.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
4.3.2	Análise Termogravimétrica (TG)	28
4.3.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	29
4.3.4	Cromatografia Gasosa - GC/MS	Erro! Indicador não definido.
4.3.5	Biodegradação em solo simulado	29
4.3	Determinação das Propriedades Mecânicas	30
4.4	Determinação das Propriedades Físicas	30
4.4.1	Espessura e Umidade	30
4.4.2	Permeabilidade ao vapor de água (WVP)	31
4.4.3	Propriedade óptica	31

5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	33
5.1.	Determinação da composição do óleo essencial por GC/MS	33
5.2	Caracterização	34
5.2.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
5.2.2	Análise Termogravimétrica (TG)	38
5.2.3	Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)	40
5.2.4	Degradação em câmara de envelhecimento acelerado (CEA) e Biodegradação	42
5.3	Propriedades Físicas	45
5.3.1	Propriedades óptica	45
5.3.2	Espessura e umidade	46
5.3.4	Permeabilidade ao vapor e água (WVP)	47
5.3.5	Propriedades mecânicas	49
6	CONCLUSÃO	51
	REFERÊNCIAS	52
	APÊNDICE A	59

1 INTRODUÇÃO

Grande parte dos produtos que estão presentes em nosso cotidiano, se utilizam de matéria prima oriunda de combustíveis fósseis, como o petróleo. Fica claro que a descoberta da aplicação destes materiais foi responsável pela grande escalada na industrialização e desenvolvimento econômico em todo mundo. Possivelmente devemos ao petróleo e sua aplicação, o nosso estilo de vida atual. No entanto esse modo de vida em que estamos inseridos, na maioria das vezes, não nos permite analisar de maneira clara as consequências do uso demasiado, o descarte inadequado dos produtos desta matéria prima, e o que ela já vem impactando na conservação e sustentabilidade do planeta quando se trata do pós consumo e o tempo de vida útil de seus produtos derivados.

A nanotecnologia surgiu no contexto mundial durante a década de 80, e hoje têm sido um dos campos mais promissores para desenvolvimento de materiais e produtos inovadores de características únicas. A última década pesquisadores vem dedicando seus projetos para o desenvolvimento de materiais (nano) compósitos sustentáveis com as mais variadas aplicações industriais, devido sua biodegradabilidade, por não ter o petróleo com principal fonte de matéria prima, renovabilidade e baixa emissão de dióxido de carbono, visando aplicações industriais com impacto ambiental reduzido. Desta forma a nanotecnologia aplicada a matérias primas oriundas de rejeitos da indústria da pesca e celulose pode se destacar como uma possibilidade sustentável para substituição do petróleo na fabricação de alguns produtos.

A poluição ambiental gerada pelo descarte de filme plástico de polímeros sintéticos sem qualquer controle tem sido uma das preocupações durante décadas até os dias atuais, e tem se tornado um problema mundial. Sendo assim, devido à sua abundância e degradabilidade, a quitosana e a celulose nanofibrilada vem sendo pesquisadas como matérias primas para a produção de filmes biodegradáveis.

Filmes nanocompósitos desenvolvidos a partir de biopolímeros vêm trazendo não só bons resultados do ponto de vista científico, como vêm atendendo a diversas demandas do mercado (VU et al, 2011). Para que forneça um filme de boa qualidade, muitas vezes existe a necessidade de misturar dois ou mais polímeros para reforço da matriz polimérica. A adição de óleos essenciais vem agregar a estes filmes propriedades antimicrobianas e antioxidantes e são estratégias que buscam garantir que as propriedades do produto sejam mantidas e melhoradas.

A quitosana possui propriedades relevantes como biodegradabilidade e atividade antimicrobiana (ALMEIDA et al, 2015; SANUJA; AGALYA; UMAPATHY, 2015) e excelente capacidade de formação de filme, além de ser uma biomassa de baixo custo (PEREIRA, 2014). Entretanto, algumas das suas propriedades não são suficientemente adequadas para que a quitosana seja capaz de competir com polímeros sintéticos. Desta forma a preparação de filmes nanocompósitos de quitosana e celulose nanofibrilada pode ser uma alternativa para ajustamento das propriedades desejadas (ABDUL KHALIL et al., 2016; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014).

A celulose nanofibrilada, vêm se destacando pelas grandes inovações trazidas pela nanotecnologia. As aplicações potenciais incluem filmes de barreira, filmes com atividades antimicrobianas, filmes transparentes, cargas de reforço para polímeros, entre outras (MOON et al., 2011). Já os óleos essenciais, como o de gengibre, vêm sendo investigados e utilizados nos mais variados campos devido às suas atividades antifúngica, antimicrobiana e antioxidante (BONILLA et al., 2018).

Neste sentido, a utilização do óleo essencial de gengibre, incorporado ao filme nanocompósito de quitosana e celulose nanofibrilada, torna-se uma alternativa interessante para melhorar as propriedades mecânicas, de barreira, antimicrobiana e antioxidante dos filmes nanocompósitos tornando-se um atrativo com possíveis aplicações na indústria alimentícia, farmacêutica e medicinal.

Entende-se que não há nenhuma solução extraordinária para os problemas de uma exploração demasiada dos recursos de nosso planeta e suas consequências. No entanto pesquisas relacionadas a novas alternativas, como a que este estudo sugere, podem-se constituir uma opção para uma melhor manutenção de nossos recursos, tornando se fundamental para a concepção de um futuro mais sustentável e com maior abundância.

2 OBJETIVO

2.1 Objetivo geral

Esse estudo teve como objetivo geral desenvolver filmes nanocompósito de quitosana, celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale L.*).

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Desenvolver nanocompósito de quitosana, celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre;
- ✓ Caracterizar os filmes preparados;
- ✓ Analisar e avaliar o efeito da adição das diferentes concentrações de quitosana, celulose nanofibrilada e de óleo essencial de gengibre nas propriedades físico-químicas, mecânicas e de barreira dos filmes.

3 REFERENCIAL TEÓRICO

3.1 Compósitos e Nanocompósitos (C)

Várias pesquisas vêm explorando o conceito de nanocompósitos bio-derivados como um caminho para o desenvolvimento de bioplásticos ou bioresinas com melhores propriedades (ABDUL KHALIL, H.P.S., BHAT, A.H., IREANA, 2014; OKSMAN et al., 2006).

Os compósitos são materiais que a cada dia ganham mais importância tecnológica. Integram-se a uma classe de materiais heterogêneos resultante da combinação de dois ou mais materiais com características distintas, no que diz respeito a suas propriedades físicas. Constituem-se de misturas que preservam algumas das características iniciais de seus componentes, bem como o produto resultante da mistura adquira propriedades e características diferentes e geralmente superiores á dos componentes principais (TOLEDO; SOARES, 2016; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014).

Os materiais compósitos contêm pelo menos uma fase contínua e outra fase dispersa. Na maioria das vezes a fase contínua é um polímero e a fase dispersa é o material de enchimento ou de reforço, podendo ser também um polímero. Em geral, os nanocompósitos referem-se a compostos que contêm um ou mais polímeros incorporado pelo menos um enchimento orgânico ou inorgânico com dimensão inferior a 100 nm (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA, 2014; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014; OKSMAN et al., 2006).

Os nanocompósitos possuem algumas vantagens quando comparados com os compósitos convencionais tais como as propriedades térmicas, mecânicas e de barreira, bem como a sua melhor transparência e baixo peso (ABDUL KHALIL et al., 2016; ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA, 2014; OKSMAN et al., 2006), essas melhorias podem estar relacionadas à incorporação de celulose nanofibrilada (FARUK et al., 2012; GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; MIHINDUKULASURIYA; LIM, 2014).

Estudos desenvolvidos por Yu e colaboradores (2017) avaliaram o efeito e mecanismo de celulose nanofibrilada em filmes nanocompósitos à base de biopolímero onde obtiveram resultados satisfatórios. Os resultados demonstram que houve aumento na rigidez dos filmes devido a ligações de hidrogênio induzidas pela celulose nanofibrilada ($\geq 60\%$), melhorou expressivamente propriedades como a barreira de luz, barreira de oxigênio e capacidades de barreira de vapor de água. As propriedades antimicrobianas dos filmes comestíveis com 80% e 100% de celulose nanofibrilada foram aumentadas e tem grande potencial em aplicações de embalagens ativas para produtos alimentícios.

Guimarães Junior et al (2015) estudaram o efeito da incorporação de diferentes concentrações de celulose nanofibrilada de bambu em compósitos de amido de mandioca e álcool polivinílico (PVA), onde a adição de 6,5% de NF proporcionou melhorias nas propriedades mecânicas e de barreiras, além de diminuir a solubilidade em relação ao controle.

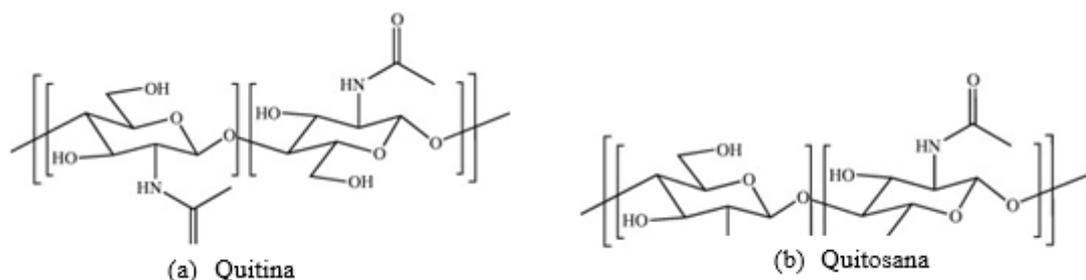
Estudando embalagens potencialmente comestíveis de quitosana, glicerol e óleo de oliva contendo nanocristais de celulose dispersos, Pereda e colaboradores (2014) mostraram que o uso da nanocelulose e do óleo de oliva reduziram a permeabilidade ao vapor de água melhorando ao mesmo tempo o comportamento de tração. Verificou-se também que a solubilidade em água diminuiu com o aumento do teor de celulose e com a adição de óleo.

Portanto, a nanotecnologia abre novas possibilidades para desenvolvimento de materiais com melhores propriedades. Deste modo, o uso da celulose nanofibrilada constituiu-se um atrativo como material de reforço (ABDUL KHALIL et al., 2016; YAN; CHOUW; JAYARAMAN, 2014) e juntamente com quitosana e óleo essencial de gengibre tornam-se promissores para desenvolvimento de filmes nanocompósitos.

3.2 Quitina e Quitosana (Q)

A quitina é encontrada nas paredes celulares dos fungos, no exoesqueleto de insetos, crustáceos e rádulas de moluscos (FIGURA 1a). É um polissacarídeo linear e insolúvel em solventes comuns que, por sua vez, da origem a quitosana (FIGURA 1b), por meio da desacetilação. A quitosana apresenta um baixo custo e grande importância econômica e ambiental.

Figura 1- (a) Estrutura química da quitina, (b) Estrutura química da quitosana.



Fonte: CROISIER; JÉRÔME, 2013.

A quitosana é composta por unidades de 2-acetamida-2-deoxi- β -D-glicopiranosose e de 2-amino-2-deoxi- β -D-glicopiranosose que originam um copolímero.

Segundo Almeida e colaboradores (2015) o grau médio de desacetilação (da quitina em quitosana) pode ser igual ou superior a 50%, o que caracteriza sua solubilidade em soluções aquosas diluídas de ácidos orgânicos e inorgânicos, como por exemplo em solução de ácido acético. Portanto, a solubilidade justifica-se pelo fato da quitosana apresentar grupos aminos, enquanto que a quitina corresponde é insolúvel em boa parte dos ácidos orgânicos e inorgânicos, por ser um produto muito mais acetilado.

Ser biocompatível, biodegradável, bioabsorvível e possuir atividade antimicrobiana são importantes propriedades e características da quitosana (ALMEIDA *et al.*, 2015; CAMPANA-FILHO *et al.*, 2007; SANUJA; AGALYA; UMAPATHY, 2015), além de seus produtos de degradação serem atóxicos, não imunogênicos e não carcinogênico (FERNANDES, 2010).

As propriedades físicas e químicas da quitosana possibilitam a preparação de materiais poliméricos de diferentes formas como fibras, filmes, géis, esponjas ou mesmo nanopartículas, e possui excelente capacidade de formação de filme e aplicações em biomateriais (FERNANDES, 2010; PEREIRA *et al.*, 2014).

Na última década surgiram diversos estudos que avaliam as potenciais aplicações da quitosana devido a todas essas características que possibilitam a aplicação deste biopolímero nos mais variados setores: embalagens de alimentos, biomédicas (HEIN *et al.*, 2008; VENKATESAN; KIM, 2010), liberação de fármacos, engenharia de tecidos, cicatrização de feridas, entre outras.

No entanto, a quitosana apresenta uma sensibilidade característica à água, caráter hidrófilo e baixas propriedades mecânicas em comparação aos polímeros derivados do petróleo, restringindo suas aplicações de forma significativa, principalmente em ambientes úmidos (PEREIRA *et al.*, 2014; SHEN; KAMDEM, 2015). Sendo assim, vem-se buscando alternativas para o desenvolvimento de materiais, utilizando compósitos de polímeros, adição de plastificantes, entre outros, para melhorar o desempenho dos polímeros (KHAN *et al.*, 2012; MESQUITA; DONNICI; PEREIRA, 2010).

3.3 Celulose

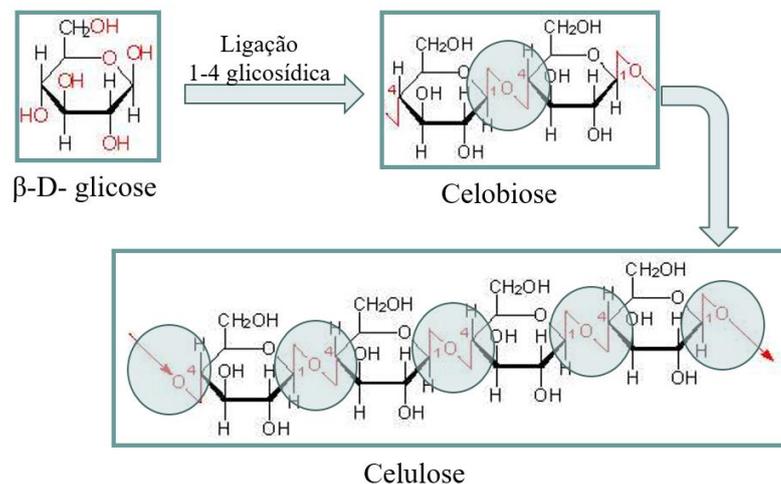
A celulose se destaca como matéria prima por ser um recurso renovável e abundante na natureza, assim, diversas pesquisas relacionadas à formação de partículas a base de

celulose e compósitos a base de celulose têm sido realizadas (KARGARZADEH et al., 2017; MOON et al., 2011).

A celulose é um polímero orgânico, linear e considerado o mais antigo polímero já utilizado. Apresenta vantagens e propriedades únicas: biodegradabilidade, biocompatibilidade, resistência relativamente alta e rigidez, entre outros (FERNANDES, 2010, SHEN; KAMDEM, 2015). Possui alto peso molecular, podendo ser extraída de plantas e animais.

Sua estrutura é relativamente simples, sendo formada de monômeros de D-glicose unidos por ligações β -1,4 glicosídicas (FIGURA 2) cuja unidade de repetição é denominada celobiose.

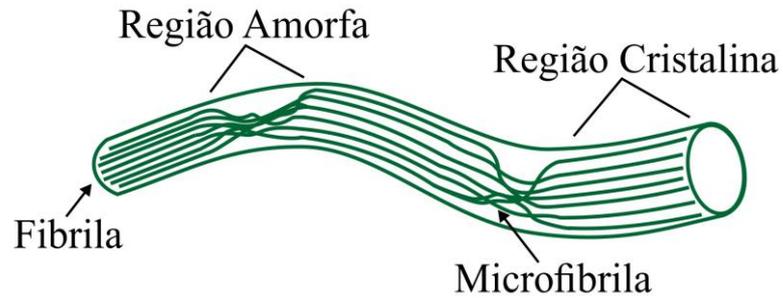
Figura 2 - Representação esquemática da celulose.



Fonte: Do autor (2018)

Apresenta uma estrutura semicristalina (Figura 3) com regiões altamente ordenadas (regiões cristalinas) e regiões desordenadas (regiões não cristalinas ou amorfas). Esta cristalinidade provém do estabelecimento de ligações de hidrogênio entre as cadeias formadas por uma rede percolada (Figura 4), embora ligações de hidrogênio também ocorram na fase não cristalina, com baixo nível de organização. As moléculas tendem a formar ligações de hidrogênio, intramoleculares e intermoleculares, sendo responsáveis pela rigidez das cadeias unitárias e pela formação da estrutura supramolecular respectivamente, sendo importantes para suas características físicas e químicas (MOON et al., 2011; PÄÄKKO et al., 2007).

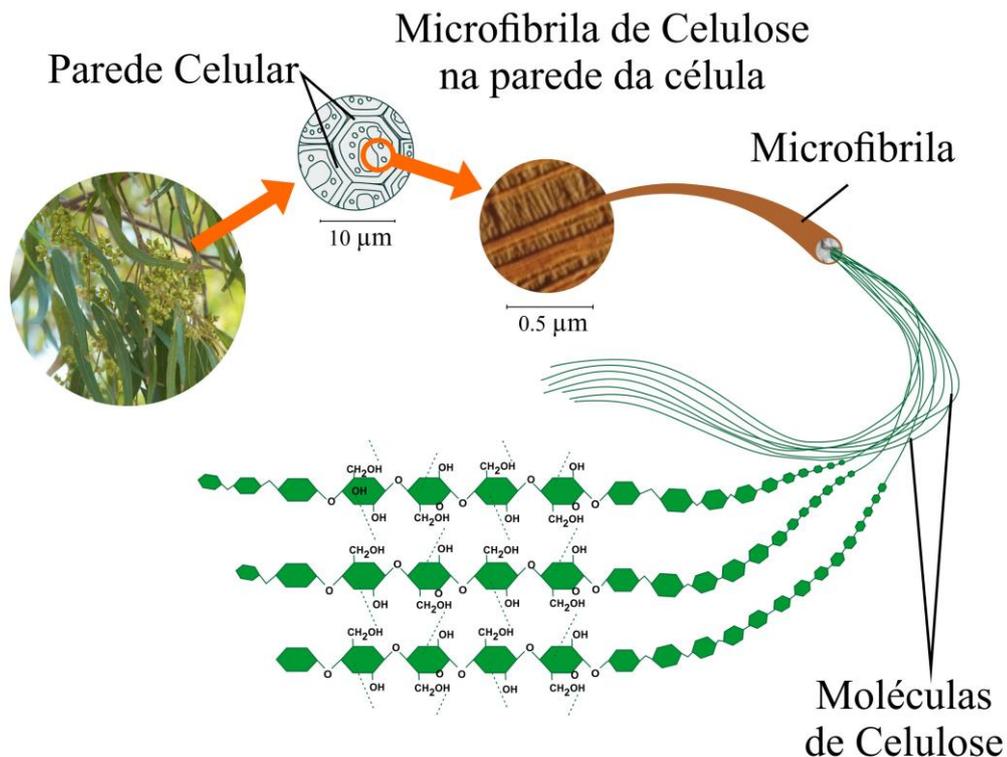
Figura 3 - Representação esquemática da fibra celulósica.



Fonte: Do autor (2018)

Este polímero tem sido altamente explorado, e com o avanço da ciência, tem-se ampliado a demanda pelo uso da nanocelulose, bem como seus subprodutos, e mais recentemente como biocompósito polimérico. Tais fatos estão relacionados às específicas propriedades químicas, físicas, mecânicas e estruturais deste material, além de ser um recurso renovável, possuir alta disponibilidade, entre outras (FERNANDES, 2010; FARUK et al., 2012; KARGARZADEH et al., 2017; SATYANARAYANA; ARIZAGA; WYPYCH, 2009).

Figura 4 - Representação esquemática das ligações de hidrogênio da Celulose.



Fonte: Do autor (2018)

As nanoceluloses são divididas em três grupos: Nanocristais de celulose (obtidos por hidrólise ácida), Celulose nanofibrilada (produzidos geralmente por processos mecânicos) e Celulose bacteriana (produzido extracelularmente por microrganismos). As propriedades químicas e físicas de cada grupo dependem diretamente da fonte, além do modo de obtenção (ABDUL KHALIL et al., 2016; ABITBOL et al., 2016).

A nanocelulose vem sendo utilizada nos mais variados setores: na indústria de papel, em sua forma cristalina, como emulsificante em fármacos, cosméticos, melhoria na resistência mecânica de filmes polieletrólitos de baixa espessura, em baterias de lítio, na medicina, para melhorar propriedades físico-mecânicas, ópticas do papel e como reforço de materiais compósitos (LENGOWSKI et al., 2013). Tais utilizações envolvendo o uso da nanocelulose na conversão de novos materiais têm conseguido progressos significativos e vem mostrando o grande potencial para aplicações nas mais diversas áreas. Neste estudo utilizou-se celulose nanofibrilada (NF).

3.4 Celulose nanofibrilada (NF)

A celulose nanofibrilada (NF) é isolada por meio de diferentes fontes de fibras celulósicas, fonte vegetal (desintegração) e algumas bactérias (biossíntese) (LEE KY et al., 2014; SIRÓ; PLACKETT, 2010).

Atualmente há um grande interesse pelo isolamento da celulose para posterior obtenção de suas nanofibras, a qual se alia as principais propriedades desta ao uso de fibras na escala nanométrica, com todas as suas vantagens e várias possibilidades de aplicações. A NF possui características notáveis e relevantes tornando-se assim de grande interesse para o desenvolvimento de novos materiais, especificamente como material de reforço em nanocompósitos poliméricos (ABDUL KHALIL et al., 2016).

A NF é um composto que consiste em sua maior parte de celulose, podendo conter hemiceluloses e, geralmente ausente de lignina devido ao processo de branqueamento. Sua estrutura é constituída de nano/microfibrilas, organizadas em conformação de cadeia estendida e com alto grau de ordem (LEE KY et al., 2014).

Constituída de uma estrutura de rede flexível e entrelaçada, a NF pode ser isolada por métodos mecânicos. Sua obtenção por métodos mecânicos pode ser precedida por alguns pré-tratamentos químicos ou mecânicos, estes são realizados com intuito de impedir o entupimento do bocal instrumental pela quebra de fibras em menores frações e de reduzir o consumo de energia (ABDUL KHALIL et al., 2016).

Sua obtenção por tratamento mecânico é constituído por refinação e processos de homogeneização a alta pressão por meio de um moinho microprocessador (fibrilador) denominado *Moinho de Grinder*, que a partir da força de cisalhamento sobre a celulose ocasiona a quebra das ligações de hidrogênio separando os feixes de nano/microfibrilas da estrutura da parede celular (SIRÓ; PLACKETT, 2010; GARDNER et al., 2008; KOLAKOVIC et al., 2011; SYVERUD et al., 2011).

O processo de obtenção da NF e a fonte leva a variação das dimensões. Logo, a desintegração mecânica de polpas geralmente visa o isolamento de agregados de fibrilas de celulose obtendo diâmetros (da espessura) inferiores a 100 nm (ABDUL KHALIL; BHAT; IREANA YUSRA, 2014). Possui algumas propriedades que são melhoradas devido ao aumento da superfície de contato, melhorando as ligações entre as nanofibrilas e assim proporcionando o aumento da resistência, da flexibilidade, da textura de gel (GUIMARÃES JUNIOR et al., 2015; SIRÓ; PLACKETT, 2010) e que, por sua vez aumenta sua interação com materiais secundários em nível nano (ABDUL KHALIL et al., 2016; AITOMÄKI; OKSMAN, 2014).

A NF têm um grande potencial quando aplicadas em compósitos devido à sua capacidade de modificar quimicamente a sua superfície, têm amplo potencial e extensa variedade de aplicações: espumas, adesivos, materiais de reforço e materiais de exibição eletrônicos (MOON et al., 2011). Portanto, o aumento da demanda por novos materiais com propriedades físicas e mecânicas adaptadas faz da NF material atraente para aplicações avançadas.

3.5 Óleos essenciais (OEs)

Os óleos essenciais são substâncias naturais, líquidos aromáticos e voláteis. Eles podem ser sintetizados de componentes das plantas como flores, folhas, frutos, caules, sementes, raízes, galhos, cascas, madeira ou até mesmo da planta inteira. Sua composição pode variar segundo a localização na planta, ou seja, OE obtidos de diferentes componentes de uma mesma planta podem apresentar diferentes características físico-químicas, composição química e odores (MONTES; SANTANA NETA; CRUZ 2013; SADGROVE; JONES; NAIR, 2015; NOORI; ZEYNALI; ALMASI, 2018; UGALDE et al., 2014) além de que podem sofrer influências de fatores como: colheita, modo de cultivo, estágio de desenvolvimento ou até mesmo a idade da planta (MAJOLO et al.; 2014; OLIVEIRA et al., 2012).

Há vários séculos os óleos essenciais vêm sendo utilizado em diversos setores como medicina, perfumaria, cosméticos, indústria alimentícia, entre outros (UGALDE et al., 2014). Na Indústria alimentícia é comum a utilização dos OEs como agentes aromatizantes. Também são conhecidos por possuírem propriedades antissépticas, como atividades bactericidas, fungicidas, antivirais e medicinais, também usados como fortes agente antimicrobianos e antioxidantes na conservação de alimentos e anti-inflamatórios (AQUINO et al., 2010; MONTES; SANTANA NETA; CRUZ, 2013). Pesquisas evidenciam que cerca de 65% dos óleos essenciais de plantas possuem atividade antifúngicas e 35% atividade antimicrobiana, atuando na preservação do produto (MONTES; SANTANA NETA; CRUZ, 2013).

Geralmente são extraídos por destilação, prensagem ou maceração, e a presença de componentes voláteis bioativos estão diretamente correlacionados às suas atividades biológicas ou antimicrobianas (CALO et al., 2015).

3.6 Óleo essencial de Gengibre (OEG)

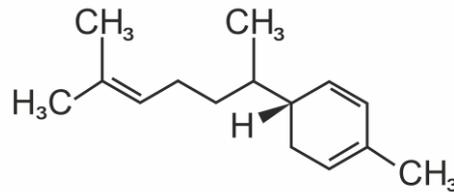
O Gengibre é um rizoma, *Zingiber officinale* Roscoe, da família Zingiberaceae. É considerada uma das especiarias mais usadas no mundo como tempero, suplemento e para fins medicinais (BONILLA et al., 2018; LEI et al., 2017; SILVA et al., 2018). Seus produtos, como o óleo essencial (OEG) e oleoresina, são comercializados para uso farmacêuticos, em indústrias de alimentos, bebidas, higiene e cosméticos (KAMALIROOSTA et al., 2013; LEI et al., 2017; SABERI; ALIMOHAMMADI, 2016; SILVA et al., 2018).

Devido à sua composição química, os óleos essenciais, bem como o OEG, são voláteis e podem ser chamadas de óleos voláteis, óleos essenciais ou óleos etéreos. Diferentes técnicas têm sido empregadas para extração desta valiosa e pequena fração retirada do rizoma do gengibre, como destilação a vapor ou aplicação de micro-ondas e dióxido de carbono líquido (SABERI; ALIMOHAMMADI, 2016). O OEG usado nesta pesquisa foi obtido pela extração por CO₂.

O número de consumidores preocupados com a segurança em relação da utilização dos conservantes sintéticos vem crescendo, levando assim ao aumento da tendência à utilização de óleos essenciais como agentes antioxidantes e antimicrobianos na indústria de alimentos (BONILLA et al.2018; NOORI; ZEYNALI; ALMASI, 2018; SOUZA et al., 2017). Portanto, o OEG, pode ser considerado um agente em potencial, por possuir atividades antimicrobiana, antioxidante e anti-inflamatória.

As características do OEG são devidas as suas inúmeras substâncias ativas, como terpenos (hidrocarbonetos monoterpenos, hidrocarbonetos sesquiterpênicos e monoterpenos oxigenados) e compostos fenólicos (gingerol e shogaol) (BONILLA, 2018; KAMALIROOSTA, 2013; SABERI; ALIMOHAMMADI, 2016). O α -zingibereno (FIGURA 5) é um hidrocarboneto sesquiterpênico, presente o aroma específico do gengibre (SABERI; ALIMOHAMMADI, 2016).

Figura 5 - Zingibereno



Fonte: Do autor (2018)

Portanto, a incorporação de agentes antioxidantes, OEG, em filmes comestíveis e / ou biodegradáveis pode ser uma alternativa para melhorar a conservação de alimentos (SOUZA et al., 2017), com o intuito de garantir que as propriedades do produto sejam mantidas e melhoradas (BONILLA, 2018; TOLEDO; SORARES, 2016).

4 MATERIAL E MÉTODOS

4.1 Material: Matéria prima para a obtenção dos nanocompósitos

Para o desenvolvimento desse projeto os principais materiais utilizados foram:

- Polpa celulósica kraft branqueada de Eucalipto (Suzano) que foi utilizada na preparação da celulose nanofibrilada;
- Quitosana (Polymar Ciência e Nutrição S/A), massa molecular de 71,3 kDs e grau de desacetilação de 85,9%;
- Óleo essencial de gengibre (*Zingiber officinale L.*) da Laszlo (Belo Horizonte, Brasil).
- Polissorbato (Twwen 80), Isofar Indústria e Comércio de Produtos Químicos Ltda (Duque de Caxias, Brasil);
- Os outros reagente e solventes utilizados são da Sigma Aldrich.

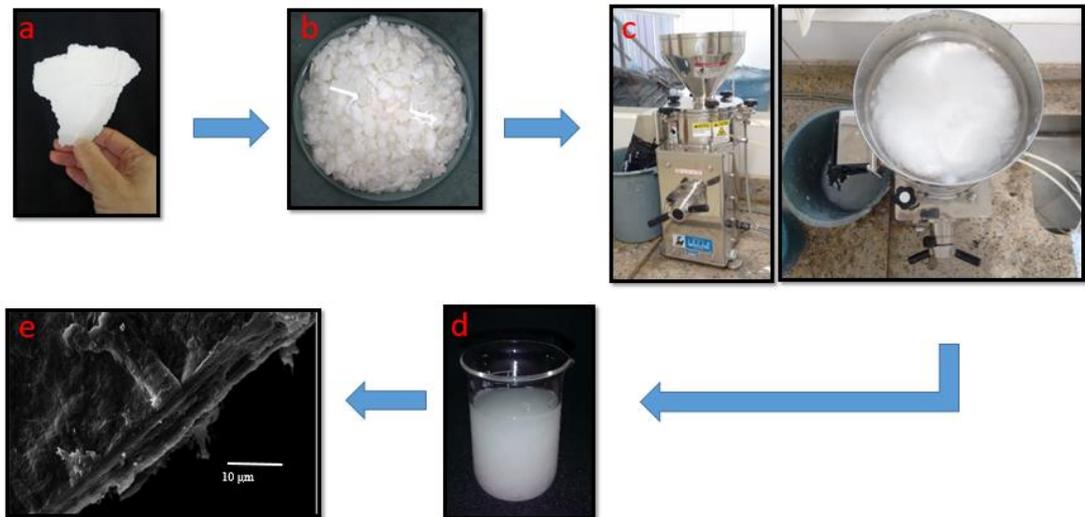
4.2 Métodos

4.2.1 Obtenção da celulose nanofibrilada (NF)

A Celulose nanofibrilada foi obtida por fibrilação mecânica da polpa celulósica de Eucalipto, utilizando um moinho microfibrilador (Grinder) modelo Supermasscolloider Masuko Sangyo (MKCA6-3; Masuko Sangyo Co. Ltd.) em 1500 rpm (Amperagem 4 a 6A). O ajustamento que se refere a distância entre as pedras de carboneto de silício do moinho Grinder foi ajustada de acordo com a metodologia de Nakagaito e Yano (2005) adaptada.

A polpa celulósica foi imersa em água destilada, na concentração 1% (m/v), 50 g de polpa em 5 L de água, durante 24 horas, para garantir a hidratação e o inchaço, formando uma suspensão. Posteriormente, a suspensão foi inserida no desfibrilador mecânico “Grinder” por 30 vezes formando no final um gel. As fases de preparação da celulose nanofibrilada estão representadas na Figura 6.

Figura 6 - Fases de Produção da NF: (a) Polpa celulósica branqueada; (b) Polpa celulósica hidratada; (c) Moinho desfibrilador "Grinder"; (d) Gel formado após 30 passagens da suspensão de polpa celulósica; (e) Micrografia (MEV) da celulose nanofibrilada.



Do autor (2018)

4.2.2 Preparo da Solução de Quitosana

A solução filmogênica, a base de quitosana, foi preparada segundo a metodologia proposta por Dias *et al.* (2014).

Para preparar a solução filmogênica foram dissolvidas quitosana em pó em solução de ácido acético 0,5% (v/v) e posteriormente deixada em repouso por duas horas para hidratação do polissacarídeo. Em seguida a solução foi mantida sob agitação (1000 rpm) por 6 horas, à temperatura ambiente, utilizando um agitador mecânico, modelo Fisaton 713D, a fim de completar a dissolução. As soluções preparadas continham as concentrações de 1% (Q1), 1,5% (Q1,5) e 2% (Q2) de massa seca de quitosana.

A remoção da quitosana não solubilizada foi feita a partir da filtração a vácuo.

4.2.3 Planejamento experimental

O planejamento experimental foi configurado no esquema fatorial completo no software Chemoface. Análise de variância das concentrações, foi realizada para avaliar os efeitos da quitosana (Q), da celulose nanofibrilada (NF) e do óleo essencial de gengibre (OEG) sobre as características dos nanocompósitos. Com auxílio do Chemoface foi elaborado um delineamento experimental, a partir dos mínimos e máximos de cada constituinte (TABELA 1).

Tabela 1 - Variância das concentrações de quitosana (Q), celulose nanofibrilada (NF) e óleo essencial de gengibre (OEG).

Nanocompósito	Q	NF	OEG
C1-2-1	-1	-1	-1
C1-2-3	-1	-1	+1
C1-10-1	-1	+1	-1
C1-10-3	-1	+1	+1
C1,5-6-2(I)	0	0	0
C1,5-6-2(II)	0	0	0
C1,5-6-2(III)	0	0	0
C2-2-1	+1	-1	-1
C2-2-3	+1	-1	+1
C2-10-1	+1	+1	-1
C2-10-3	+1	+1	+1

Fonte: Do autor (2018)

O delineamento experimental é constituído por 11 tratamentos, sendo C1,5-6-2 (I, II e III), triplicata no ponto central, conforme descrito na Tabela 2. As repetições dos testes foram no mínimo de três, podendo ser maior de acordo com o teste e sua respectiva norma. É importante ressaltar que as concentrações de NF e de OEG nas soluções filmogênicas foram determinadas em relação à massa seca de quitosana, com exemplificado na representação esquemática de preparo da solução filmogênica C1-2-1 (FIGURA 7).

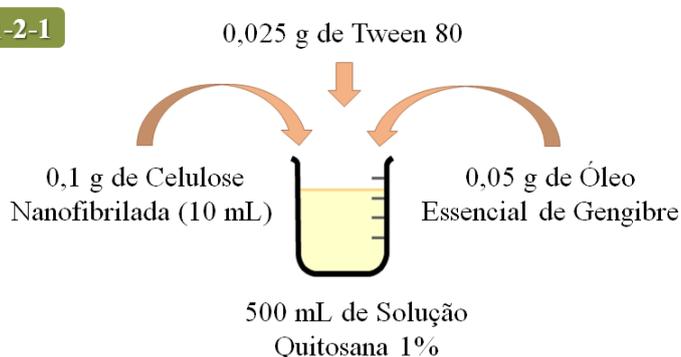
Tabela 2 - Concentrações das soluções filmogênicas.

Nanocompósito*	Q (%)	NF (%)	OEG (%)
C1-2-1	1	2	1
C1-2-3	1	2	3
C1-10-1	1	10	1
C1-10-3	1	10	3
C1,5-6-2(I)	1,5	6	2
C1,5-6-2(II)	1,5	6	2
C1,5-6-2(III)	1,5	6	2
C2-2-1	2	2	1
C2-2-3	2	2	3
C2-10-1	2	10	1
C2-10-3	2	10	3

*Os nanocompósitos possuem em sua formulação 0,5% de Tween 80.

Fonte: Do autor (2018)

Figura 7 - Representação esquemática de preparo da solução filmogênica C1-2-1.



Fonte: Do autor (2018)

4.2.4 Preparação dos Nanocompósitos

As matrizes de quitosana reforçadas com celulose nanofibrilada e incorporadas com Óleo Essencial de Gengibre (*Zingiber officinale L.*) foram preparadas segundo o método de evaporação do solvente (Método Casting).

Em béqueres, após identificados, foram misturados: solução Q, suspensão NF, OEG e Tween 80 em proporções determinadas no planejamento experimental (Tabela 2). Posteriormente, foram submetidas ao ultrassom de sonda (probe ultrasound) da Sonifier Cell Disruptor Branson (modelo 450D, Manchester, Reino Unido) com potência de 400 W, a 80% de amplitude por 10 minutos para melhor homogeneização das soluções filmogênicas. Estas soluções filmogênicas foram utilizadas para o desenvolvimento de todos os nanocompósitos.

Os filmes nanocompósitos foram obtidos a partir de 180 mL, de cada solução filmogênica, e vertidas separadamente sobre placas de metal retangular 1092 cm², revestidas com teflon, mantidas em temperatura ambiente por 72 horas.

4.3 Cromatografia Gasosa do óleo essencial de gengibre - GC/MS

Após a diluição em diclorometano (1 µL de OEG em 999 µL), a solução foi injetada para análise em um Espectrômetro de massa em cromatógrafo a gás Shimadzu CG-MS-QP2010.

O gás de arraste usado foi Hélio a um fluxo constante de 1,8 mL min⁻¹. A injeção foi realizada a 220 °C e usada no modo SPLIT na proporção 1:100. A linha de transferência foi mantida a 240 °C. A separação foi realizada em coluna SBLTM-5MS 30 m x 0,25 mm x 0,25 µm (fase ligada; 5% diphenyl, 95% dimethyl polysiloxane). A temperatura do forno da coluna

foi programada para 60 °C a 300 °C com uma taxa inicial de 3 °C min⁻¹ até 240 °C e posteriormente a taxa foi de 10 °C min⁻¹ até 300 °C. A temperatura final foi mantida por 7 minutos.

O espectro de massas foi utilizado em ionização eletrônica com uma faixa de aquisição de massa m/z 45 para m/z 500. Os compostos foram identificados pelo índice de Kovat's por comparação através do livro Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/mass spectrometry (ADAMS, 2007).

4.4 Caracterização da matriz polimérica, celulose nanofibrilada e dos nanocompósitos

As análises foram realizadas utilizando pedaços dos filmes da matriz polimérica nas concentrações de 1% (Q1), 1,5% (Q1,5) e 2% (Q2), celulose nanofibrilada (NF) e dos nanocompósitos.

4.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura é usada para estudar a superfície dos materiais poliméricos possibilitando a caracterização da microestrutura, da morfologia do material. As micrografias foram obtidas utilizando-se um microscópio eletrônico de varredura modelo LEO EVO 40XVP (Carl Zeiss SMT), a tensão de 25kV, localizado no departamento de Fitopatologia da UFLA.

As amostras Q (1%, 1,5% e 2%), NF e dos nanocompósitos foram cortadas e presas sobre fita adesiva dupla face feita de carbono, que previamente foram coladas sobre porta amostras (stubs) coberto por folhas de alumínio. Posteriormente as amostras foram recobertas com ouro.

4.4.2 Análise Termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica e o perfil de degradação térmica das amostras foram acompanhados pelo meio da variação da perda de massa em função da temperatura em um analisador termomecânico Shimadzu DTG-60AH Simultâneos DTA-TG Apparatus localizado no Centro de Análise e Prospecção Química da UFLA. As análises foram realizadas sob atmosfera de gás nitrogênio, a uma vazão constante de 50 mL min⁻¹ de 25° a 600°C, com taxa de aquecimento 10 °C min⁻¹, metodologia adaptada de Tonoli et al. (2012).

4.4.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A análise de espectroscopia na região do infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) pode ser usada para identificação e caracterização de compostos orgânicos, inorgânicos e poliméricos. Foram obtidas pela técnica de reflexão total atenuada (ATR).

As análises das amostras foram feitas no Centro de Análise e Prospecção Química (CAPQ), no Departamento de Química da UFLA. As amostras foram analisadas por espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), em um equipamento ATR VARIAN 660 Pike Technologies, com fenda de diamante, utilizando 64 scans por amostra entre 4400 – 400 cm^{-1} , resolução 4 cm^{-1} , com sistema de atenuação total e posteriormente correção da linha de base segundo Guimarães Junior et al (2015), com adaptação.

4.4.4 Biodegradação em solo simulado

O teste de biodegradabilidade em solo simulado foi baseado na norma ASTM G160-12 com adaptações. O solo utilizado continha esterco seco de cavalo, areia grossa e terra fértil com baixo teor de argila, nas mesmas proporções. Após misturar os componentes, para simulação do solo, armazenou-se em um recipiente coberto por 90 dias para maturação, a temperatura ambiente, onde foram verificados semanalmente o pH (6,5 - 7,5) e a umidade (20% - 30%) segundo Azevedo et al (2016).

Passados os 90 dias, foram cortadas quatro amostras de cada filme nanocompósito nas dimensões (50 x 50 mm), medidas as espessuras e pesados em balança analítica. Após a pesagem, as amostras dos filmes nanocompósitos foram expostas a emissão de raios UVA através de câmara de envelhecimento acelerado (CEA) da marca Equilam, modelo EQUV localizada no Laboratório de Nanotecnologia Florestal – UFLA.

A utilização da CEA, para degradação artificial dos filmes nanocompósitos, foi feita de acordo com a norma ASTM G154-06, onde os parâmetros foram ajustados para o ciclo 1, usando uma lâmpada UVA-351, emitindo a irradiação típica 0,89 $\text{W/m}^2/\text{nm}$, em um comprimento de onda 351nm. O ciclo aproximado de exposição foi de 12 h de irradiação UV a 60 °C (± 3 °C), onde foram expostos a 4 h de condensação a 50 °C (± 3 °C). Ao término da exposição a CEA os filmes nanocompósitos foram pesados e enterrados em solo simulado, a aproximadamente 12cm de profundidade, para o teste de biodegradabilidade. Para cada padrão e formulação foram enterradas 4 amostras.

Ao solo foi pulverizado com água sempre que preciso para manutenção da umidade segundo Azevedo et al (2016) com adaptações. No 15º dia do início do ensaio o solo foi avaliado para se verificar a degradação dos filmes.

4.5 Determinação das Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas tais como resistência à tração (RT) e módulo de elasticidade (MOE) foram medidos em um analisador de textura Stable Microsystems modelo TATX-plus, conforme método ASTM D-882-00 (AMERICAN FOR TESTING AND MATERIALS 2000) com adaptações. Foram testados 8 corpos de prova para cada nanocompósito de dimensões foram 90 mm de comprimento e 10 mm de largura e a separação inicial de entre as garras foi de 50 mm com velocidade de 1 mm s⁻¹.

A resistência a tração (α - Mpa) foi calculada dividindo a força máxima no momento da ruptura pela área da secção transversal do filme nanocompósito. A Elongação (ϵ - %) foi calculada pela relação percentual entre o alongamento do corpo de prova e seu comprimento inicial padrão (50 mm). O módulo de elasticidade (MOE – Mpa) foi calculado pela razão entre a tensão de tração e a deformação correspondente, inferior ao limite de proporcionalidade do nanocompósitos.

4.6 Determinação das Propriedades Físicas

4.6.1 Espessura e Umidade

As medições de espessura dos nanocompósitos foram obtidas com auxílio de um micrômetro. A umidade representa a quantidade em porcentagem de água contida nos filmes nanocompósitos e sua determinação foi feita pelo método gravimétrico de acordo com a norma T412-om02 ou com as normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz (2008), com adaptações. As amostras dos filmes nanocompósitos foram cortadas (40 x 40 mm) em triplicata, pesadas em balança analítica. Em seguida foram secos em estufa a vácuo (pré-aquecida a 70 °C até sua estabilização) por 1 h, resfriada em dessecador e pesados novamente. Foram repetidas as operações de aquecimento e resfriamentos até peso constante. A porcentagem de umidade foi calculada com base nos valores da massa do material úmido e da massa do material seco (Equação 1).

$$U\% = \frac{m_i - m_f}{m_i} \quad (1)$$

Em que: U% corresponde a umidade percentual, m_i é a massa inicial e m_f a massa após a secagem.

4.6.2 Permeabilidade ao vapor de água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água do nanocompósito foi determinada gravimetricamente pelo método padrão utilizando a norma ASTM E 96-80 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS) com adaptações.

Foram usadas células de permeação de diâmetro interno de 5 cm. Os filmes foram cortados na forma de discos com um diâmetro de 8 cm. Estas células de permeação contendo sílica gel azul foram colocadas em dessecador contendo água destilada, de forma a assegurar um gradiente hídrico no sistema.

O dessecador foi mantido em um local climatizado a $25,0 \pm 0,1$ ° C. As células foram inicialmente pesadas, e ao longo de 8 dias houve monitoramento da massa das células e filmes em intervalos de 24 h. O fluxo de vapor de água foi determinado pelo ganho de massa da célula. Mudanças na massa das células foram registradas em função do tempo.

As inclinações foram calculadas por regressão linear (massa x mudança tempo). A taxa de transmissão de vapor de água (WVTR) foi definida como a inclinação ($g\ h^{-1}$) dividida pela área de transferência (m^2). Já a WVP, permeabilidade ao vapor de água ($gmm\ m^{-2}\ diakPa^{-1}$) foi determinada pela Equação 4 abaixo:

$$WVP = \left(\frac{g}{t \cdot A} \right) * \frac{x}{\Delta P} \quad (2)$$

Em que, g é o ganho de massa dos filmes; t é o tempo total em horas; A indica a área de permeação; x é a espessura média do filme (mm); ΔP é a diferença de pressão de vapor do ambiente contendo sílica (kPa, a 25 °C) e a água pura (3,167 kPa, a 25 °C) $g\ t^{-1}$. Foram feitas três repetições para cada amostra.

4.4.3 Propriedade óptica

A transmissão de luz através dos filmes nanocompósitos foram medidas por meio da porcentagem de transmitância (%T) a 600 nm em um espectrofotômetro (UV-Vis) AJX – 3000 PC, segundo Guimarães Junior et al (2015).

As amostras foram cortadas nas dimensões de 10 x 50 mm e posteriormente aderidas a parede interna de uma cubeta de quartzo do espectrofotômetro. A cubeta vazia, totalmente

transparente foi usada como branco (controle). A transparência, das matrizes poliméricas e dos compósitos, foi determinada utilizando-se a Equação 3:

$$T_{600} = \log \%T / e \quad (3)$$

onde T_{600} é a transparência, $\log \%T$ refere-se ao logaritmo da transmitância a 600 nm obtida no espectrofotômetro, e e é a espessura das amostras (mm). Foram feitas três repetições para cada filme de quitosana, celulose nanofibrilada e nanocompósitos.

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Determinação da composição do óleo essencial por GC/MS

A partir da cromatografia gasosa - espectrometria de massa (GC/MS) foi possível determinar o perfil dos principais componentes do óleo essencial de gengibre (OEG). Os resultados da composição química do OEG estão apresentados na Tabela 3, bem como a porcentagem relativa da área do pico e seus respectivos índices de retenção (IR).

Tabela 3 - Principais componentes do óleo essencial de gengibre.

Compostos	% Área	IR
ar-curcumeno	8.69	1483
α -zingibereno	33.99	1497
(EE)- α -farnaseno	8.00	1501
β -curcumeno	10.66	1510
β -sesquifelandreno	15.38	1526

Fone: Do autor (2018)

Como mostrado na Tabela 3 α -zingibereno é o composto predominante, constituiu aproximadamente 34% do OEG analisado. Estudos realizados por Kamaliroosta et al. (2013), et al. (2013), Lei et al. (2017), Noshivaro et al. (2017) e Saberi e Alimohammadi (2016) também apresentam o α -zingibereno como composto o majoritário encontrado. O α -zingibereno pertencente aos hidrocarbonetos sesquiterpênicos, e é quem caracteriza específico aroma de gengibre.

Resultados semelhantes a este trabalho, no que diz respeito à composição química do OEG, encontrados na literatura. Noshivaro et al. (2017), relataram que os compostos mais abundantes encontrados no OEG foram zingibereno, sesquifelandreno, caryofyleno, curcumeno e farneseno. A composição química dos óleos essenciais pode variar, uma vez que pode sofrer influencias de diversos fatores tais como: tempo de colheita, modo e ambiente de cultivo, estágio de desenvolvimento ou até mesmo a idade da planta (MAJOLO et al; 2014; OLIVEIRA et al., 2012).

Outros compostos como α -pineno, canfeno, β -felandreno, eucaliptol, acetato de gernyl e β -bisaboleno foram encontrados em menores concentrações. Compostos minoritários como α -pineno, canfeno, e eucaliptol também foram encontrados nos estudos de Noshivaro et al. (2017) em concentrações menores que 1%.

Noshivaro e colaboradores (2017) ainda mencionam que o OEG possui atividade antifúngica devido a presença do zingibereno, e que estas atividades podem ser melhoradas a

partir de uma sinergia entre o zingibereno e compostos em menores concentrações como α -pineno e terpineol.

Já Jeena e colaboradores (2013) relatam que o OEG possui uma baixa atividade de eliminação contra radicais livres como DPPH e ABTS. No entanto afirmam que o OEG pode inibir os radicais de oxigênio da peroxidação lipídica, promove limpeza de superóxido e radical hidroxila em testes com ratos vivos. Portanto acreditam que o potencial antioxidante do OEG pode estar relacionado à mistura vários de compostos que apresentam diferentes grupos funcionais, bem como a polaridade apresentada pelos mesmos e ao comportamento químico que produz sinergismo ou antagonismo efeito na atividade antioxidante.

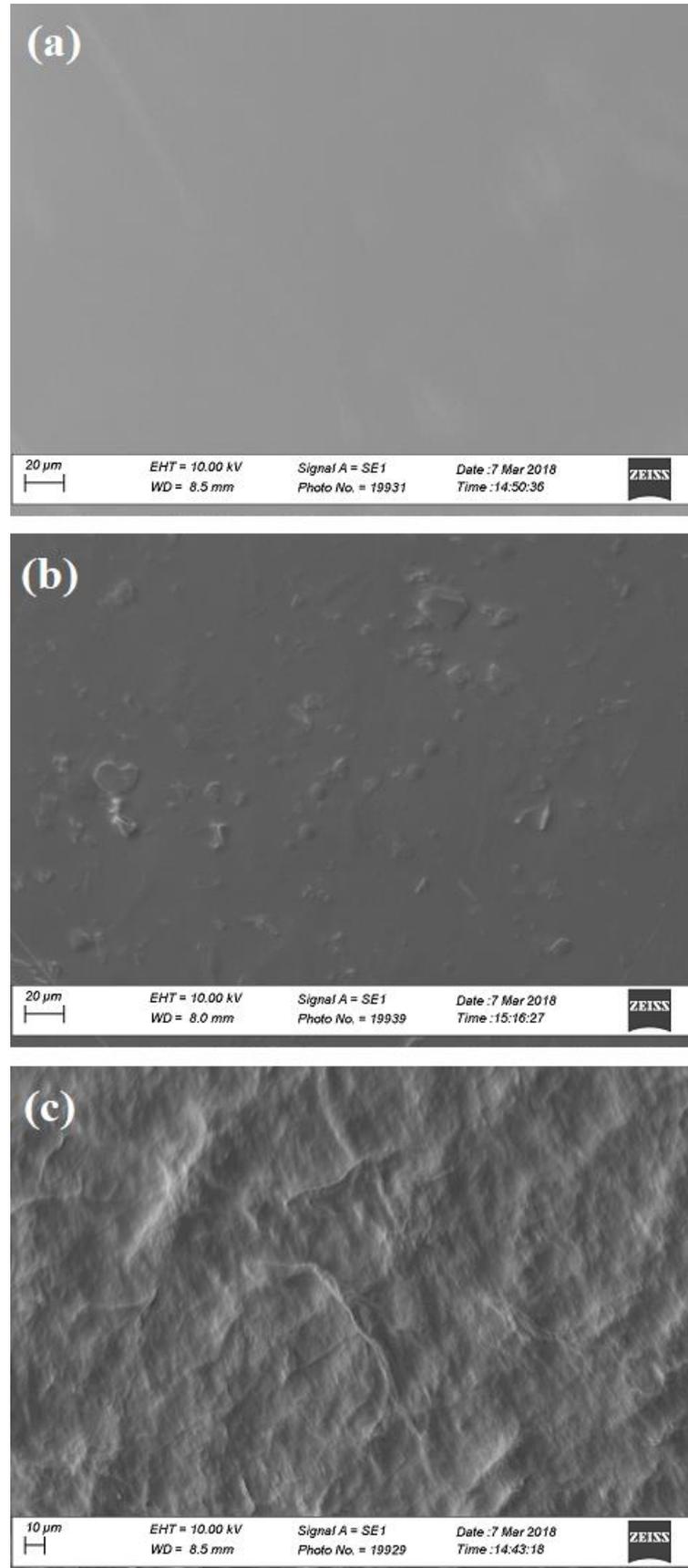
Assim o OEG incorporado aos filmes nanocompósitos pode contribuir para melhorar as atividades antifúngicas, antimicrobiana e antioxidantes das embalagens de alimentos.

5.2 Caracterização da matriz polimérica, celulose nanofibrilada e dos nanocompósitos

5.2.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Considera-se a observação das estruturas dos filmes um fator importante para investigar a presença do material de reforço NF e do OEG nos filmes nanocompósitos, além de rugosidades e imperfeições. As micrografias dos filmes são mostradas na Figura 8 e Figura 9. Observa-se que as amostras de filmes que foram preparadas com quitosana a 1%, como Q1 e C1-2-1, são mais homogêneas. O aumento da concentração, como em C1,5-6-2(II) (quitosana 1,5%), Q2 (Figura 8b) e C2-10-3 (quitosana 2%), apesar de não apresentarem rugosidades, contém partículas sólidas residuais, que possivelmente são provenientes da quitosana não solubilizada ou até mesmo poeira.

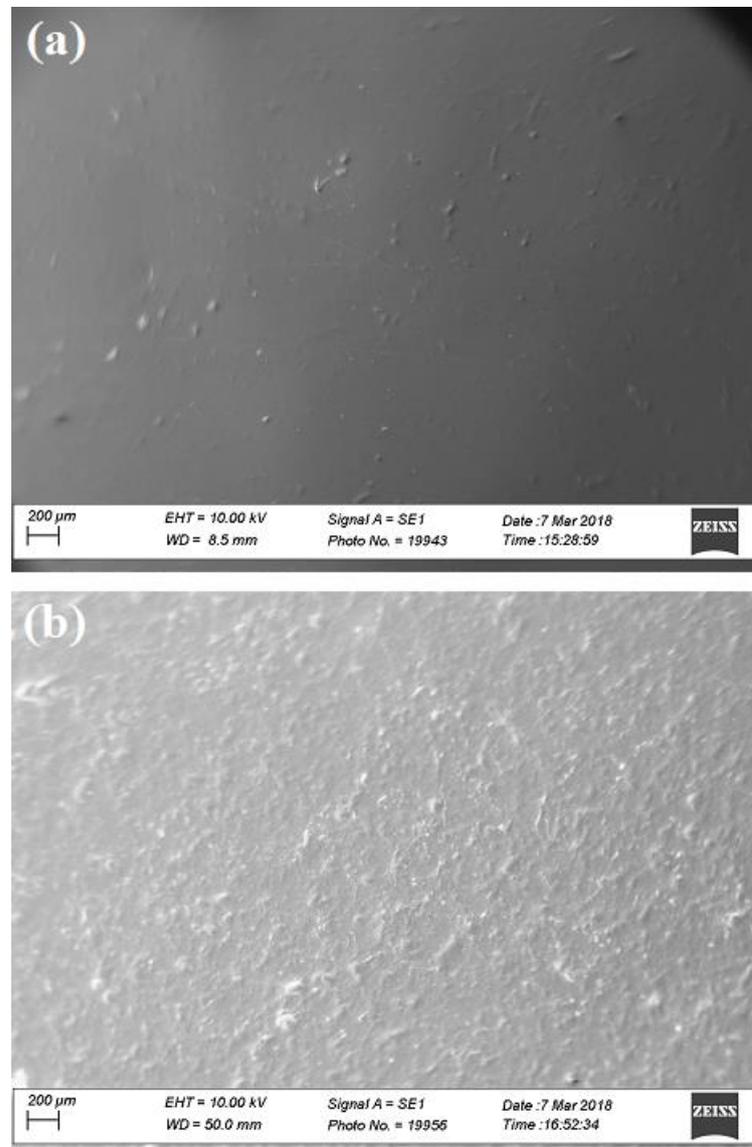
Figura 8 - MEV: observação da superfície dos filmes Q1 (a), Q2 (b), NF (c), superfícies com ampliações de 700x.

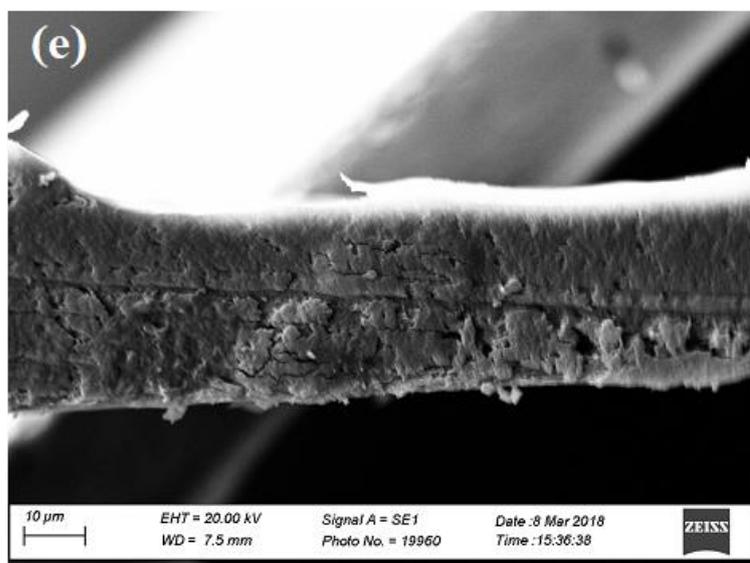
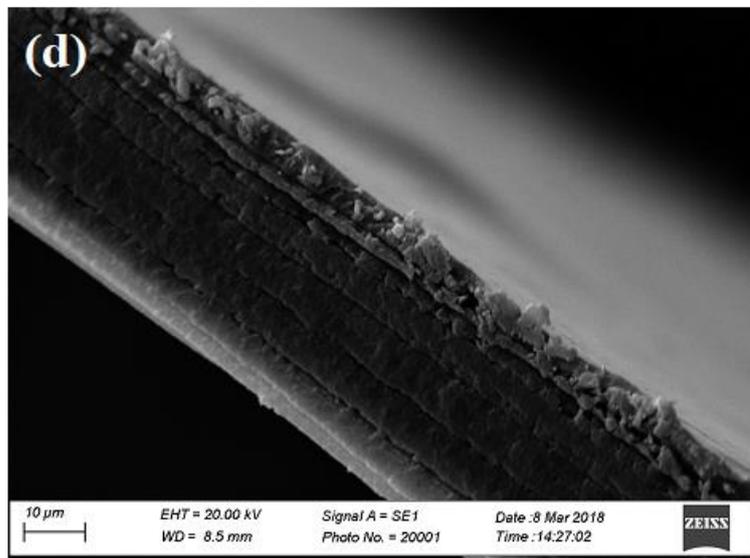
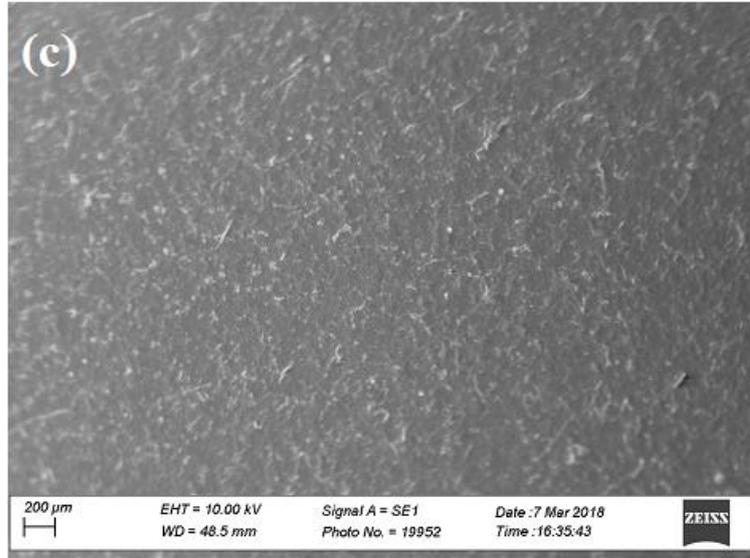


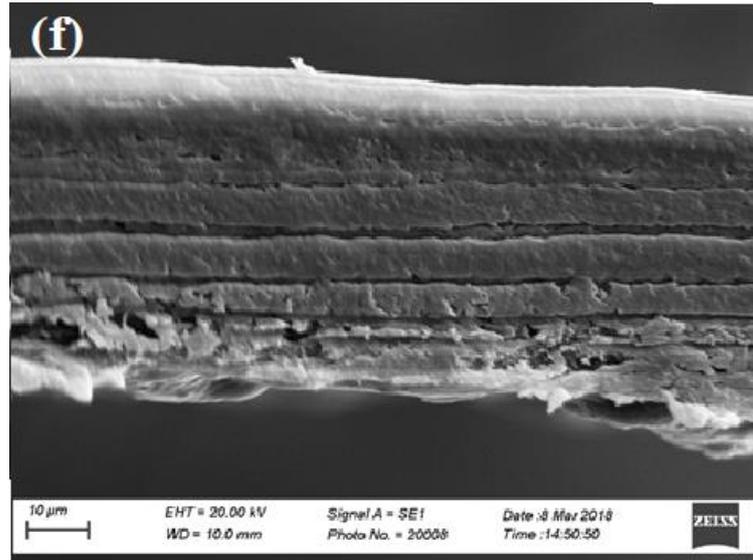
Fonte: Do autor (2018)

O filme NF (Figura 8c) não apresenta poros ou rachaduras. Segundo Yu e colaboradores (2017) em um estudo sobre o efeito e mecanismo das nanofibrilas de celulose nas funções ativas de nanocompósitos, poros ou fissuras não são encontrados em filmes com 100% de celulose nanofibrilada, resultando em um bom efeito de preenchimento na estrutura de biopolímero, que podem influenciar na melhoria dos efeitos de bloqueio dos filmes contra luz, oxigênio e vapor de água.

Figura 9 - MEV dos filmes nanocompósitos: micrografia de superfície C1-2-1 (a), C1,5-6-2(II) (b), C2-10-3 (c) com ampliação de 50x e micrografia transversal C1-2-1 (d), C1,5-6-2(II) (e) e C2-10-3 (f) com ampliação de 2000x.







Fonte: Do autor (2018)

Na Figura 9 percebe-se que com o aumento da concentração de NF adicionados aos filmes nanocompósitos (2, 6 e 10%), um maior número de nanofibrilas foram observadas na superfície e apresentam-se fortemente incorporadas aos filmes. Apesar de apresentar heterogeneidade, possuem pouca rugosidade e não apresentam fissuras. Nas micrografias transversais (Figura 9) os filmes nanocompósitos apresentam-se compactos, com ausência de separação de fases e poucas imperfeições, como bolhas, buracos e fissuras.

Segundo Guimarães Junior et al. (2015) filmes nanocompósitos que possuem características como superfície mais compacta, homogeneidade do filme, ausência de separação de fases e presença mínima de bolhas, aglomerados e fissuras possuem resultados significativos de melhora da microestrutura. Ainda segundo os autores a presença destas características podem afetar propriedades mecânicas e de barreira o material.

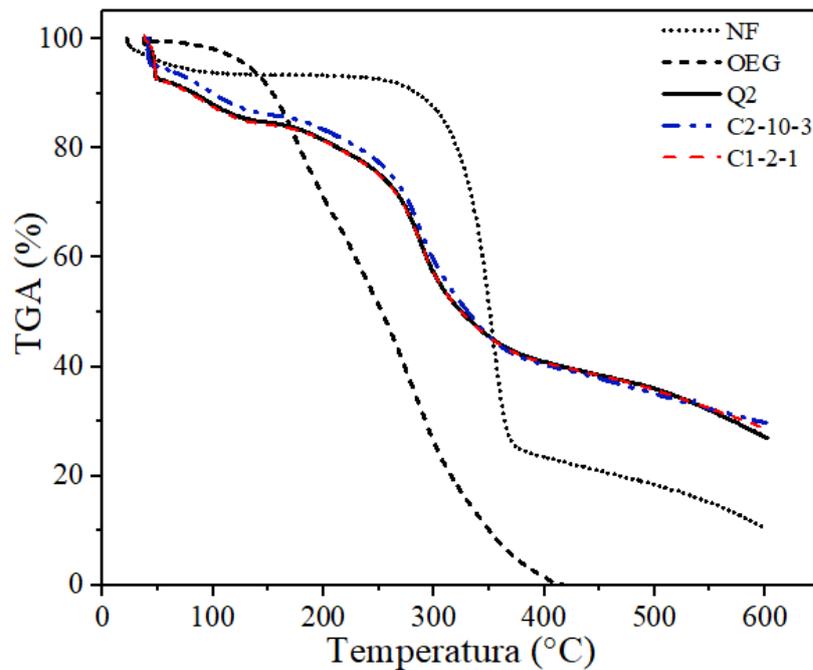
5.2.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos, quitosana, celulose nanofibrilada e do óleo essencial de gengibre foram testadas usando análise termogravimétrica (TGA). Os resultados de C1-2-1, C2-10-3, Q2, NF e OEG são mostrados na Figura 10. As curvas de TGA retratam o percentual da perda de massa das amostras dos filmes e do óleo essencial de gengibre (OEG) devido à degradação térmica. Já as curvas DTG mostram a temperatura máxima de decomposição em cada fase da degradação térmica (FIGURA 11).

A perda inicial de massa observada até 130 °C, segundo Shen (2015) está relacionado à evaporação da água residual. Observa-se que a degradação térmica do filme de quitosana 2% (Q2) começou em temperatura mais baixa do que a celulose nanofibrilada (NF) que, segundo

Hassan e colaboradores (2011), provavelmente ocorre devido à presença dos grupos acetil da quitosana e do ácido acético residual no filme Q2 que pode acelerar a degradação térmica. Entretanto, nota-se que a taxa de degradação térmica de NF é muito mais rápida do que Q2, pois a partir da curva TGA, observa-se que a massa residual a 600 °C muito maior em Q2.

Figura 10 - Estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos C1-2-1 e C2-10-3, dos filmes NF, Q2 e do OEG.



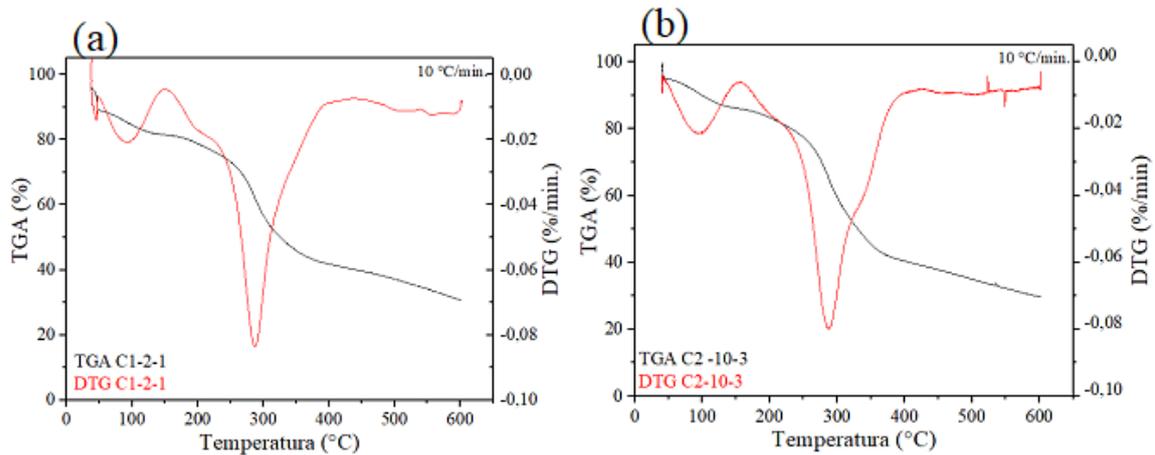
Do autor (2018)

Foram observadas duas etapas de degradação térmica de NF sendo a primeira relacionada à perda de água. Na segunda etapa a curva da NF apresenta início de degradação em 250°C e máxima em 370°C, onde ocorre a maior perda de massas no processo de degradação. Em Q2 ocorre degradação inicial em 190 °C e máxima em 355 °C. Em OEG permite observar uma taxa de degradação superior aos demais, a degradação ocorreu em duas etapas de acordo com a DTG, sendo a primeira em torno de 180 °C e a segunda próximo 280 °C.

As curvas para as amostras C1-2-1 e C2-10-3 (Figura 10) são parecidas com a de Q2. Ocorre uma perda de massa correspondente a perda de água, seguido de um evento pequeno que pode ser indicativo da fração de baixa massa molar e voláteis, em torno de 150 °C. A principal degradação térmica dos filmes nanocompósitos C1-2-1 e C2-10-3 foi observada na faixa de 200 a 360 °C, devido, principalmente à degradação térmica das macromoléculas da

NF e de Q. Pode-se concluir que a adição de OEO e NF aos filmes nanocompósitos C1-2-1 e C2-10-3 não influenciaram na estabilidade térmica dos filmes.

Figura 11 - Estabilidade térmica dos filmes nanocompósitos C1-2-1 (a) e C2-10-3 (b).



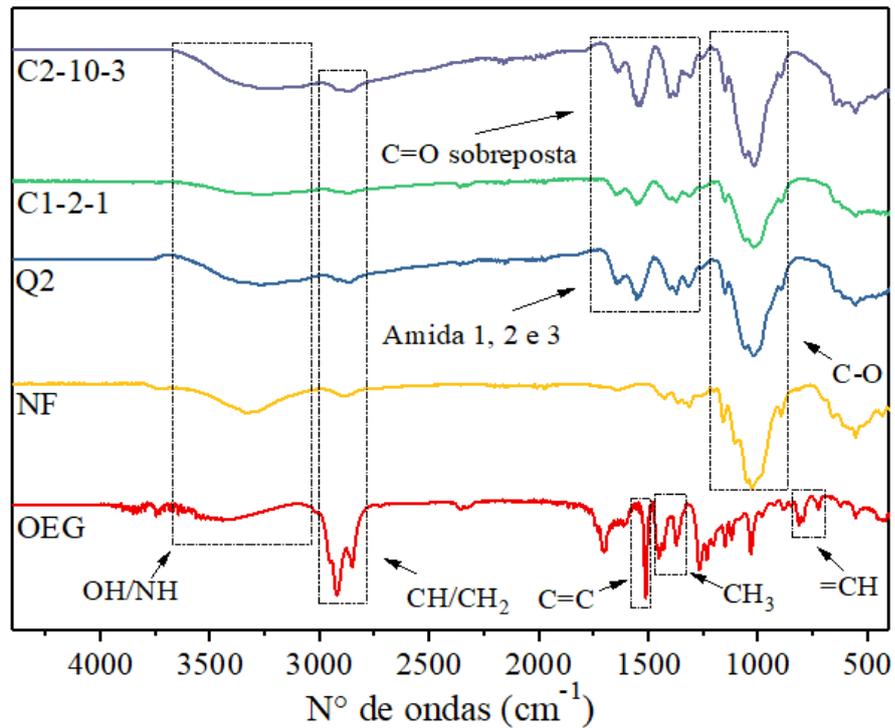
Do autor (2018)

A TGA e a DTG permitiram obter informações sobre a estabilidade térmica, que foi de aproximadamente 290 °C para filmes nanocompósitos C1-2-1 e C2-10-3 (FIGURA 11). Outros gráficos das análises termogravimétricas dos outros nanocompósitos e de seus componentes encontram-se no apêndice A.

5.2.3 Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

A Figura 12 apresenta os espectros FTIR das matrizes poliméricas usadas quitosana 2% (Q2), do material de reforço celulose nanofibrilada (NF), do óleo essencial de gengibre (OEG) e dois dos compósitos (C1-2-1 e C2-10-3).

Figura 12 - Bandas de absorção das matrizes e nanocompósitos na região do infravermelho.



Fonte: Do autor (2018)

Baseados nos espectros foram evidenciadas bandas mais largas características de OH (no espectro de NF) com contribuição do NH_2 na região $3500\text{-}3000\text{cm}^{-1}$ em C1-2-1, C2-10-3 e Q1, bem como no OEG, este porém, de baixa intensidade. Na maioria das vezes as bandas de NH_2 são mais finas e as de OH mais largas, porém as ligações de hidrogênio existentes ocasionam bandas de OH e NH_2 sobrepostas, ficando assim bastante larga (KHAN et al, 2012; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006). Foram verificadas bandas características de CH/CH₂ nas regiões de $3000\text{-}2800\text{cm}^{-1}$, que podem ser atribuídas a vibração de estiramento C-H nos nanocompósitos principalmente pela influência de OEG (GOMES et al., 2016).

As bandas típicas da Q em $1750\text{-}1300\text{ cm}^{-1}$ são correspondentes a C=O de amidas sobrepostas (BARBOSA, 2013; SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2006) não evidenciados na NF e no OEG, estando presentes nos compósitos C1-2-1 e C2-10-3. Estas bandas são oriundas de quitina residual, provenientes do processo de desacetilação para obtenção da quitosana (grau de desacetilação de 85,9%). As bandas largas em torno de 1000cm^{-1} correspondem à vibração axial da ligação CO e confirmam a contribuição da Q e da NF. Características dos três componentes principais são observadas nos espectros dos compósitos.

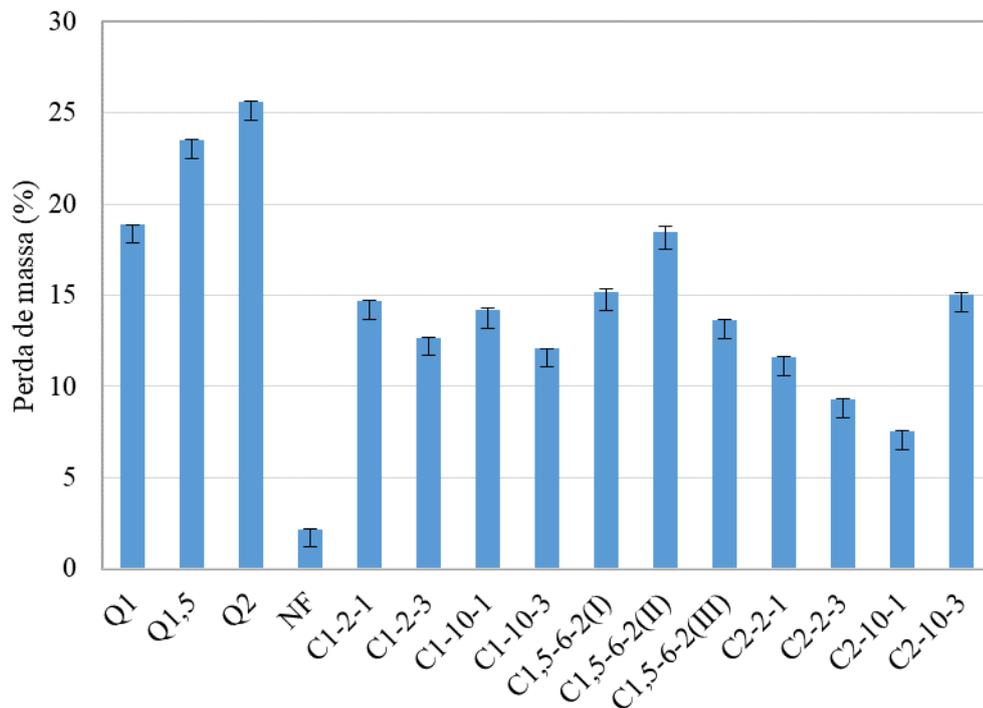
5.2.4 Degradação em câmara de envelhecimento acelerado (CEA) e Biodegradação

O processo de biodegradação de filmes é bastante complexo, pois depende das condições do meio, da estrutura do polímero e dos tipos de micro-organismos atuantes. A biodegradação pode ser favorecida com fatores como: presença de ligações fáceis de serem hidrolisadas ou oxidadas na cadeia, um balanço entre hidrofobicidade e hidrofiliicidade e certa flexibilidade conformacional (LUCEMA et al., 2017; PASSOS, MARCONATO E FRANCHETTI, 2015).

Segundo Franchetti e Marconato (2006) o processo de biodegradação consiste na modificação física e/ou química de um material pela ação de micro-organismos, como fungos e bactérias, pela influência de fatores como calor, umidade, radiação e nutrientes. Nesse ambiente os micro-organismos produzem as enzimas necessárias para degradar os filmes e utilizá-los como fonte de carbono.

Os resultados de perda de massa para as amostras submetidas à degradação artificial na câmara de envelhecimento acelerado (CEA) estão apresentados na Figura 13.

Figura 13 - Percentual de perda de massa após degradação em câmara de envelhecimento acelerado.



Fonte: Do autor (2018)

O filme NF apresenta o menor percentual de perda de massa que pode estar relacionado a maior resistência da celulose nanofibrilada. A Figura 14 mostra a diferença entre os filmes de celulose nanofibrilada antes e após degradação artificial. De acordo com a Figura 14b é possível observar que o filme de celulose nanofibrilada após ser submetido a um ciclo de degradação artificial sofreu uma leve degradação. Segundo Naderi (2017) os filmes de celulose nanofibrilada podem ser considerados um dos mais fortes materiais celulósicos fabricados, tornando-se interessantes para diversas aplicações.

Figura 14 - Filme de NF antes (a) e após a degradação artificial (b).



Fonte: Do autor

Os filmes de quitosana Q1, Q1,5 e Q2 foram os que tiveram maior percentual de perda de massa. Isto também foi observado nos filmes nanocompósitos com maiores concentrações de quitosana. Esta perda pode ser atribuída à natureza hidrofílica da quitosana, uma vez que, durante a degradação artificial, os filmes foram expostos a 4h de condensação a 50 °C. De acordo com Pires e colaboradores (2018) a quitosana possui baixa resistência à água, além de baixas propriedades mecânica e de barreira, essas características são atribuídas ao seu caráter hidrofílico.

Os filmes nanocompósito C2-10-1 e C2-10-3 apresentaram menores percentuais de perda de massa em relação a C2-2-1 e C2-2-3. Pode estar relacionado com a maior concentração de celulose nanofibrilada presentes C2-10-1 e C2-10-3, uma vez que as nanofibrilas podem aumentar a resistência dos nanocompósitos já que as concentrações, de quitosana e óleo essencial de gengibre, são as mesmas.

Observa-se que houve redução no percentual de perda de massa com a adição do óleo essencial de gengibre nos filmes nanocompósitos (exceto em C2-2-3), que pode estar relacionado com a característica apolar do óleo que minimizando a degradação causada pela água (polar) no ciclo de condensação na câmara de envelhecimento acelerado (CEA).

Algumas amostras não puderam ser avaliadas quanto ao percentual de massa perdida após a degradação artificial, pois alguns filmes apresentavam resíduos de cola, outros ficaram aderidos na fita dupla face ao serem removidos das placas, tornando os valores não reais. Após o teste de degradação artificial as amostras foram enterradas, iniciando-se, assim, o teste de biodegradabilidade.

A biodegradabilidade das amostras submetidas a CEA foi estudada a partir da avaliação visual dos filmes, uma vez que, no final do experimento, as amostras continham muito resíduo de solo mesmo após lavados em água, não sendo possível fazer a avaliação por perda de massa ao longo do tempo.

Figura 15 - Filme nanocompósito C1-2-3: antes da degradação artificial (a), após a degradação artificial (b) e após biodegradabilidade (c).



Fonte: Do autor

Após 15 (quinze) dias da montagem do experimento foi observado que os filmes avaliados estavam quase que totalmente degradados. Os resultados demonstraram que os filmes nanocompósitos produzidos com quitosana, celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre apresentaram alta biodegradabilidade (FIGURA 15), demonstrando sua viabilidade no uso como embalagens biodegradáveis. Lucema et al (2017) analisaram a biodegradabilidade de filmes compósitos a base de xilanas e gelatina, após 15 dias do início do experimento as amostras tinham sido totalmente degradadas.

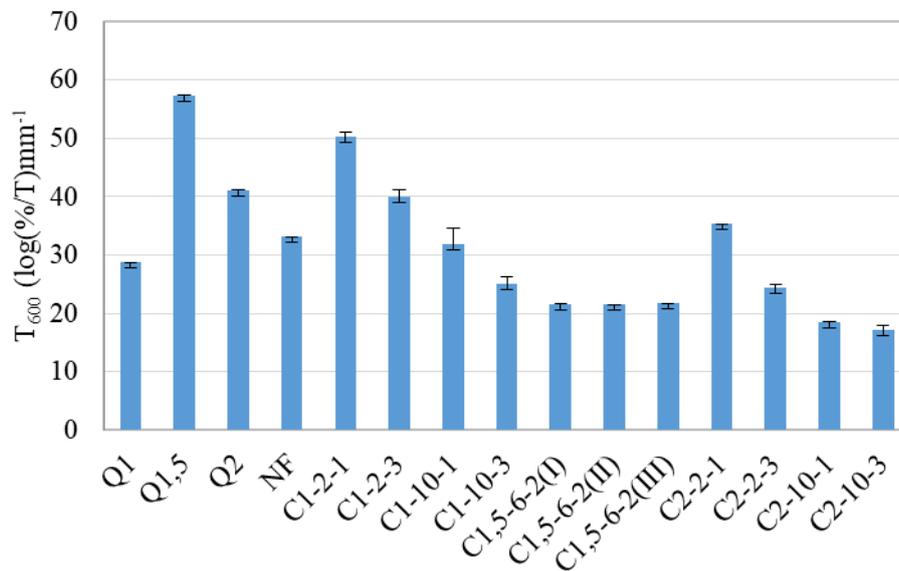
5.3 Propriedades Físicas da matriz polimérica, celulose nanofibrilada e dos nanocompósitos

5.3.1 Propriedade óptica

A transparência e a homogeneidade de filmes compósitos são características relevantes para o uso como embalagens de produtos alimentícios pois permitem a visualização do alimento sem danos aos mesmos (DIAS et al., 2014).

A transmissão óptica (T_r) através dos nanocompósitos foi medida em espectrofotômetro UV-visível (Micronal, AJX - 3000PC). A Figura 16 apresenta os valores de transmissão de luz em comprimentos de onda a 600 nm, para os filmes de Q, NF e nanocompósitos. Nota-se que a matriz de quitosana, sem adição de NF e OEG tendem a ser mais transparente que os nanocompósitos que contém a mesma quantidade de quitosana (FIGURA 16). Porém observa-se que o aumento da concentração de quitosana produziu modificações significantes na opacidade do filme.

Figura 16 - Transmitância óptica dos filmes de quitosana, celulose nanofibrilada e nanocompósitos.



Fonte: Do autor (2018)

Já o aumento da concentração de NF e de OEG, incide redução na transparência dos compósitos, tornando o material menos translúcido, ou seja, mais opaco. Esse comportamento pode ser explicado pela presença de uma fase dispersa e não miscível a matriz de quitosana, que aumentou a opacidade em função das diferenças no índice de refração das fases, da concentração e tamanho de partícula da fase dispersa (ALEXANDRE et al., 2016). Segundo

Guimarães Junior (2015) o aumento da opacidade nos nanocompósitos também tem relação com a teia formada pelas nanofibras de celulose, pois bloqueia a transmitância de luz. Atarés et al. (2010), ao caracterizar filmes comestíveis de proteína isolada de soja incorporados com óleos essenciais de canela ou gengibre, também observou mudanças significativas nos parâmetros de opacidade.

5.3.2 Espessura e umidade

Os valores médios para espessura e umidade dos filmes de celulose nanofibrilada, quitosana nas diferentes concentrações e dos nanocompósitos são apresentados na Tabela 4. Observa-se que a espessura dos filmes nanocompósitos que possuem mesma concentração de quitosana e de óleo essencial de gengibre, mas diferentes de celulose nanofibrilada, aumenta com o aumento da concentração do material de reforço. Segundo Guimarães Junior e colaboradores (2015) no estudo referente a nanocompósitos à base de amido / PVA reforçados com nanofibrilas de bambu, a espessura dos compósitos estudados foram aumentadas com o aumento da concentração da celulose nanofibrilada.

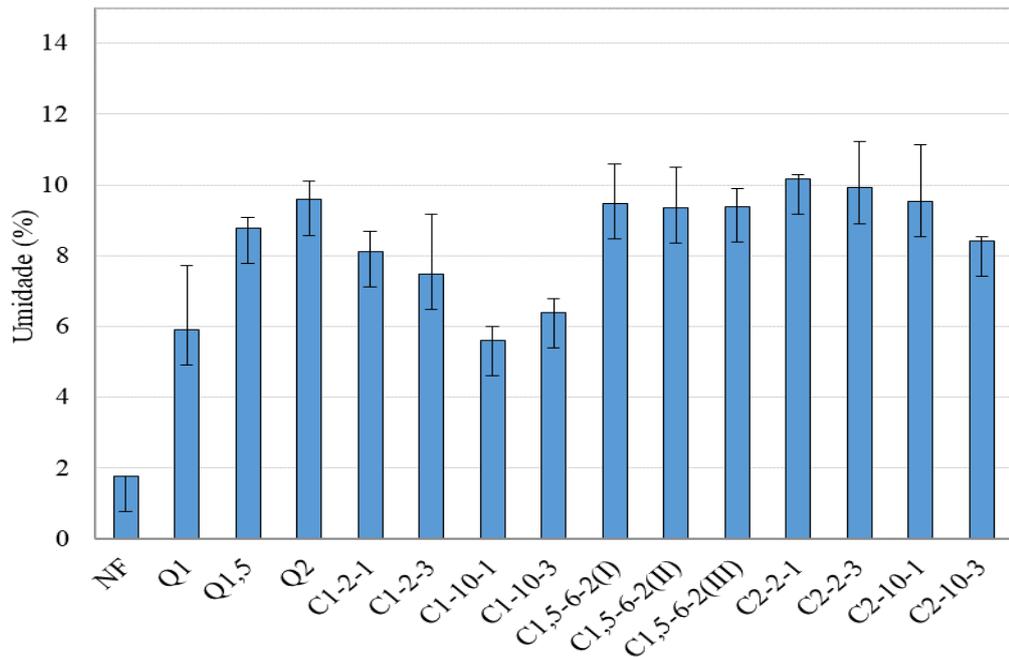
Tabela 4 - Valores de espessura e umidade dos filmes de NF, Q e nanocompósitos.

Tratamento	Espessura (e)	Umidade
	μm	%
NF	$0,0415 \pm 0,00$	$1,76 \pm 0,01$
Q1	$0,0345 \pm 0,00$	$5,91 \pm 1,82$
Q1,5	$0,0430 \pm 0,02$	$8,79 \pm 0,29$
Q2	$0,0635 \pm 0,00$	$9,58 \pm 0,53$
C1-2-1	$0,0550 \pm 0,00$	$8,10 \pm 0,58$
C1-2-3	$0,0480 \pm 0,02$	$7,47 \pm 2,70$
C1-10-1	$0,0640 \pm 0,01$	$5,60 \pm 0,40$
C1-10-3	$0,0710 \pm 0,00$	$6,39 \pm 0,39$
C1,5-6-2(I)	$0,0710 \pm 0,00$	$9,48 \pm 1,31$
C1,5-6-2(II)	$0,0895 \pm 0,01$	$9,34 \pm 1,60$
C1,5-6-2(III)	$0,0885 \pm 0,01$	$9,38 \pm 0,13$
C2-2-1	$0,0510 \pm 0,00$	$10,18 \pm 1,10$
C2-2-3	$0,0720 \pm 0,01$	$9,91 \pm 1,16$
C2-10-1	$0,1005 \pm 0,00$	$9,53 \pm 0,50$
C2-10-3	$0,0955 \pm 0,00$	$8,41 \pm 0,11$

Fonte: Do autor (2018)

A Figura 17 retrata o percentual de umidade dos filmes nanocompósitos, dos filmes de quitosana em diferentes concentrações e de celulose nanofibrilada e a influência dos materiais que os constituem.

Figura 17 - Umidade dos filmes de quitosana, celulose nanofibrilada e nanocompósitos.



Fonte: Do autor (2018)

Ao analisar os valores referentes a umidade dos filmes (FIGURA 17), observa-se que os resultados apresentam-se significativos para filmes nanocompósitos, onde ocorre a diminuição da umidade com o aumento da concentração do óleo essencial de gengibre, bem com o aumento da celulose nanofibrilada. Entretanto, não pode ser observada em C1-10-3.

5.3.4 Permeabilidade ao vapor e água (WVP)

A permeabilidade ao vapor de água (WVP) é uma propriedade bastante estudada em filmes biodegradáveis. WVP indica a capacidade de barreira ao vapor de água dos filmes. Um menor valor WVP significa que menos vapor de água permeia através do filme, indicando que o filme possui uma barreira de vapor de água mais forte (YU Z. et al., 2017). A WVP para os filmes nanocompósitos variou entre $1,60 \times 10^{-10}$ e $3,01 \times 10^{-10} \text{ g s}^{-1} \text{ m}^{-1} \text{ Pa}^{-1}$ (TABELA 5).

Tabela 5 - Espessura e permeabilidade ao vapor de água (WVP).

Tratamentos	Espessura	WVP
	mm	$\text{g.s}^{-1}.\text{m}^{-1}.\text{Pa}^{-1}$
C1-2-1	0,055	$1,72 \times 10^{-10} \pm 4,38 \times 10^{-11}$
C1-2-3	0,044	$1,80 \times 10^{-10} \pm 7,89 \times 10^{-11}$
C1-10-1	0,066	$1,63 \times 10^{-10} \pm 9,7 \times 10^{-11}$
C1-10-3	0,080	$1,93 \times 10^{-10} \pm 6,96 \times 10^{-11}$
C1,5-6-2(I)	0,076	$1,60 \times 10^{-10} \pm 1,02 \times 10^{-11}$
C1,5-6-2(II)	0,082	$1,61 \times 10^{-10} \pm 3,09 \times 10^{-11}$
C1,5-6-2(III)	0,080	$1,75 \times 10^{-10} \pm 4,03 \times 10^{-11}$
C2-2-1	0,059	$1,97 \times 10^{-10} \pm 8,34 \times 10^{-11}$
C2-2-3	0,085	$2,81 \times 10^{-10} \pm 1,01 \times 10^{-10}$
C2-10-1	0,095	$3,01 \times 10^{-10} \pm 1,08 \times 10^{-10}$
C2-10-3	0,096	$1,96 \times 10^{-10} \pm 8,33 \times 10^{-11}$

Fonte: Do autor (2018)

Observa-se que ocorre aumento da WVP com o aumento da concentração de Q para os filmes com mesma quantidade de NF e OEG, pois a quitosana apresenta caráter hidrofílico, e aumenta a hidrofiliçidade dos filmes nanocompósitos. Segundo Bonilla e colaboradores (2018) em estudo referente ao potencial antioxidante de eugenol e dos óleos essenciais gengibre com gelatina / filmes de quitosana, a WVP depende da proporção dos constituintes hidrofílico e hidrofóbico do filme.

Ao analisar os valores da Tabela 5 para C1-2-1 e C1-10-1 e para C2-2-3 e C2-10-3, nota-se que houve diminuição de WVP com o aumento a concentração de NF. Segundo YU Z. et al. (2017) em estudo sobre feito e mecanismo das nanofibrilas de celulose nas funções ativas dos filmes nanocompósitos à base de biopolímero, houve uma diminuição da WVP pela adição de celulose nanofibrilada. Nos filmes nanocompósitos C2-2-1 e C2-10-1 isso não pode ser verificado e possivelmente tenha uma relação com a diferenças de espessuras dos filmes.

Em C2-10-1 e C2-10-3, que apresenta a máxima concentração de Q e NF, a única diferença entre os filmes nanocompósitos é concentração do OEG. Nesse caso observa-se que o aumento da concentração de OEG diminuiu, de forma significativa, a WVP. Atarés e Chiralt (2016), relatam que podem ocorrer melhoria nas propriedades de barreira ao vapor de água quando se incorpora óleo essencial (hidrofóbico) em matrizes poliméricas (hidrofílicas).

Nos demais filmes nanocompósitos o efeito do aumento da concentração do OEG aumentou levemente a WVP. Segundo Atarés e Chiralt (2016) quanto menor a quantidade

gotículas de óleo essencial, mais homogênea será a sua distribuição nos filmes proporcionando a diminuição da WVP. Ainda ressaltam que os óleos essenciais são misturas constituídas por diversos compostos químicos, e a hidrofobicidade é uma característica variável e que pode afetar sua eficácia na diminuição da WVP. Todos os constituintes dos filmes nanocompósitos podem influenciar a WVP de forma individual e também pelas interações ocorridas entre eles.

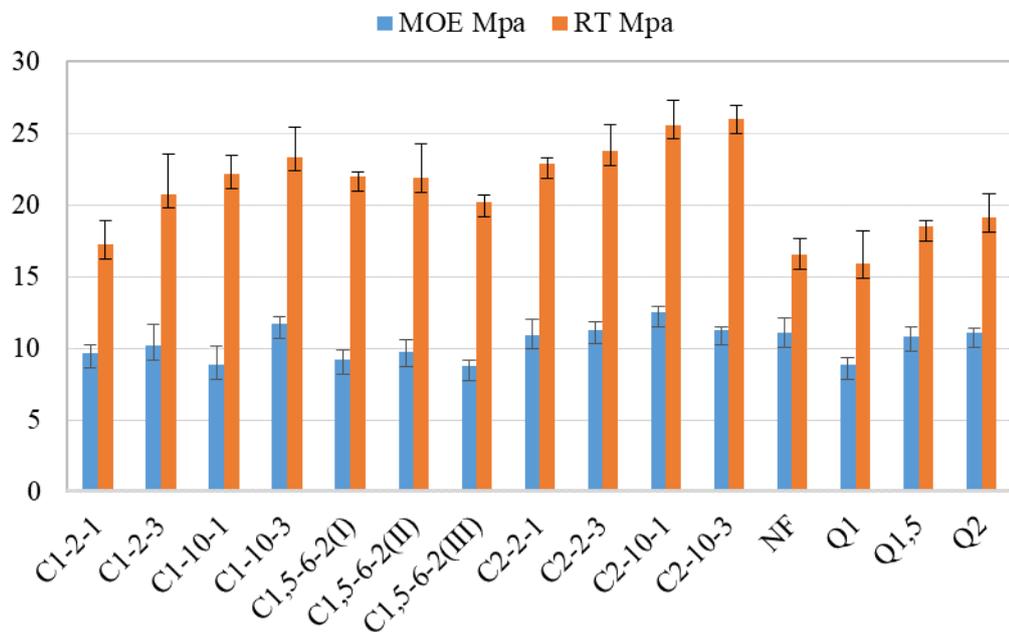
5.3.5 Propriedades mecânicas

A Figura 18 mostra os resultados dos testes mecânicos realizados em amostras dos filmes nanocompósitos e nos padrões. A resistência a tração (RT) dos filmes Q aumentaram com o aumento da concentração da solução de quitosana utilizada na preparação dos compósitos.

Nota-se que a resistência a tração para os filmes nanocompósitos de mesma concentração de quitosana e óleo essencial de gengibre e OEG, proporcionou o aumento de RT quando foram adicionados celulose nanofibrilada (FIGURA 18). Guimarães Junior et al. (2015) em estudos relacionados a incorporação de diferentes concentrações de celulose nanofibrilada de bambu em matriz de amido e álcool polivinílico, o aumento da celulose nanofibrilada em 6,4% aumenta a resistência a tração em 24%.

Um leve aumento ocorrido na RT pode-se observar em filmes nanocompósitos com diferentes concentrações óleo essencial de gengibre, mas que possuem mesma concentração de quitosana e celulose nanofibrilada. Segundo Atarés e Chiralt (2016) o efeito da concentração dos EO nas propriedades de tração de filmes pode variar e depende das interações específicas entre os componentes do óleo essencial e do material polimérico.

Figura 18 - Ensaio mecânico dos filmes: nanocompósitos, celulose nanofibrilada e quitosana.



Fonte: Do autor (2018)

Observa-se que os valores do módulo de elasticidade (MOE) aumentaram levemente para os filmes nanocompósitos com a adição de OEG com exceção de C2-10-1 em relação a C2-10-3 (FIGURA 18). Atarés e colaboradores (2010) mencionam em um de seus estudos de caracterização de filmes comestíveis à base de isolado proteico de soja incorporados com óleos essenciais de gengibre, que OEG pode deixar os filmes menos elásticos, mais resistentes, relacionando a descontinuidade da matriz e a diminuição da deformabilidade, uma vez que os filmes atingem o ponto de quebra em menor deformação e explica que esta tendência deve-se ao fato de que os lipídios são incapazes de formar uma matriz coesa e contínua. Os autores ainda sugerem que os resultados podem estar relacionados com as interações formadas pelos componentes do óleo e a matriz, uma vez que os componentes (zingibereno, β -bisaboleno e curcumeno) constituintes do OEG são menos polares. Mas isto não pode ser observado quando foram adicionados NF, pois houve aumento do MOE somente em parte dos filmes nanocompósitos.

6 CONCLUSÃO

A maioria dos materiais preparados apresentou bom efeito de preenchimento indicando um aumento no bloqueio contra vapor de água. Através das micrografias transversais dos filmes verificou-se que os mesmos são compactos e com ausência de separação de fases, tornando-se um fator positivo na melhora das resistências mecânicas dos filmes nanocompósitos.

Propriedades como permeabilidade ao vapor de água e resistência a tração, foram melhoradas com a adição de celulose nanofibrilada e/ou óleo essencial de gengibre nos filmes que apresentam concentração máxima de quitosana. Entretanto, o mesmo não foi observado para o módulo de elasticidade. A transparência dos filmes nanocompósitos diminuiu com o aumento da concentração do óleo essencial de gengibre, da celulose nanofibrilada além da quitosana.

Diante disso, o estudo mostrou o potencial individual e de interação dos materiais constituintes dos filmes nanocompósitos (principalmente nos materiais em que a concentração de quitosana, celulose nanofibrilada e óleo essencial de gengibre são máximas) e melhorias proporcionadas por eles. A rápida degradação em solo faz dos filmes nanocompósitos à base de quitosana, nanofibras de celulose e óleo essencial de gengibre, matérias-primas promissoras para a produção de embalagens não poluentes.

REFERÊNCIAS

ABDUL KHALIL H.P.S. et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. **Carbohydrate polymers**, v. 150, p. 216-226, 2016.

ABDUL KHALIL, H.P.S.; BHAT, A.H.; IREANA, Y. A. F. Green composites from sustainable cellulose nanofibrils: A review. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 40, n. 103, p. 345–351, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2011.08.078>>.

ABITBOL, T. et al. Nanocellulose, a tiny fibre with huge applications. **Science Direct.**, v. 39, p. 76–88, 2016.

ADAMS, R. P.; SPARKMAN, O. D. Review of Identification of Essential Oil Components by Gas Chromatography/Mass Spectrometry. **J Am Soc Mass Spectrom**, v. 18, p. 33-45, 2007.

ALEXANDRE, E. M. C. et al. Gelatin-based films reinforced with montmorillonite and activated with nanoemulsion of ginger essential oil for food packaging applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 10, p. 87-96, 2016.

ALMEIDA, L. P. et al. Extração de quitina, síntese e caracterização de quitosana obtida através de resíduos de camarão (*Macrobrachium amazonicum*). **Blucher Chemical Engineering Proceedings**, v. 1, n. 3, p. 2272-2278, 2015.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 96-00**: standart test methods for water vapor transmission of materials. Philadelphia: ASTM, 2000.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 154-06**: standard practice for operating fluorescent light apparatus for uv exposure of nonmetallic materials. Philadelphia: ASTM, 2006.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM E 160-12**: standard practice for evaluating microbial susceptibility of nonmetallic materials by laboratory soil buria. Philadelphia: ASTM, 2012

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D 882-00**: standart test

methods for tensile properties of thin plastic sheeting. Philadelphia: ASTM, 2002.

AQUINO, L. C. L. de. *et al.* Atividade Antimicrobiana Dos Óleos Essenciais De Erva-Cidreira E Manjeriç o Frente a Bact rias De Carnes Bovinas. **Alim. Nutr.**, v. 21, p. 529–535, 2010.

ATARÉS, L. *et al.* Characterization of SPI-based edible films incorporated with cinnamon or ginger essential oils. **Journal of Food Engineering**, v. 99, n. 3, p. 384-391, 2010.

ATARÉS, L.; CHIRALT, A. Essential oils as additives in biodegradable films and coatings for active food packaging. **Trends in food science & technology**, v. 48, p. 51-62, 2016.

AITOM KI, Y.; OKSMAN, K. Reinforcing efficiency of nanocellulose in polymers. **Reactive and Functional Polymers**, v. 85, p. 151-156, 2014.

AZEVEDO, J. B. *et al.* Avalia o da Biodegrada o em Compósitos com Fibras Naturais através de Perda de Massa e Produ o de CO₂. **Revista Virtual de Química**, v. 8, n. 4, p. 1115-1129, 2016.

BARBOSA, L. C. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracteriza o de compostos orgânicos**. 3^o. ed. Viçosa, MG: UFV, 2013, 189 p. ISBN 9788572692809.

BONILLA, J. *et al.* Antioxidant potential of eugenol and ginger essential oils with gelatin/chitosan films. **Food bioscience**, v. 23, p. 107-114, 2018.

CALO, J. R. *et al.* Essential oils as antimicrobials in food systems - A review. **Food Control**, v. 54, p. 111–119, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.foodcont.2014.12.040>>.

CAMPANA-FILHO, S. P. *et al.* Extra o, estrutura e propriedades de α e β -quitina. **Quimica Nova**, v. 30, n. 3, p. 644–650, 2007.

CROISIER, F.; JÉRÔME, C. Chitosan-based biomaterials for tissue engineering. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 4, p. 780-792, 2013.

DIAS, M. V. *et al.* Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food Chemistry**, 2014.

FARUK, O. *et al.* Biocomposites reinforced with natural fibers: 2000-2010. **Progress in**

Polymer Science, v. 37, n. 11, p. 1552–1596, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2012.04.003>>.

FERNANDES, S. C. M. **Novos materiais baseados em quitosano , seus derivados e fibras de celulose Novel materials based on chitosan , its derivatives and cellulose fibres**. 2010. 208 p. Tese (Doutorado em Química) - Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.

FRANCHETTI, S. M. M.; MARCONATO, J. C. Polímeros biodegradáveis-uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, p. 811-816, 2006.

GARDNER, D. J. et al. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, v. 22, n. 5–6, p. 545–567, 2008. Disponível em: <<http://forestbioproducts.umaine.edu/files/2010/10/JAST4093pdf.pdf>>.

GOMES P.R.B. et al., Avaliação físico-química do óleo essencial Zingiber officinale Roscoe (Gengibre). *Revista Cubana de Farmacia*, v. 50, n. 2, p.1-10, 2016.

GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, v. 70, p. 72–83, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.03.014>>.

HEIN, S. et al. Chitosan composites for biomedical applications: status, challenges and perspectives. **Materials Science and Technology**, v. 24, n. 9, p. 1053–1061, 2008.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ (SÃO PAULO, SP); PREGNOLATTO, Waldomiro; PREGNOLATTO, Neus Pascuet (Coord.). **Normas analíticas do Instituto Adolfo Lutz: métodos químicos e físicos para análise de alimentos**. 3. ed. São Paulo: Instituto Adolfo Lutz, 1985. v. 1.

JEENA, K. et al. Antioxidant, anti-inflammatory and antinociceptive activities of essential oil from ginger. **Indian J Physiol Pharmacol**, v. 57, n. 1, p. 51-62, 2013.

KAMALIROOSTA, Z.; KAMALIROOSTA, L.; ELHAMIRAD, A. H. Isolation and identification of ginger essential oil. 2013.

KARGARZADEH, H. et al. Recent developments on nanocellulose reinforced polymer nanocomposites: a review. **Polymer**, v.132, p.368-393, 2017.

KHAN, A. et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, v. 90, n. 4, p. 1601–1608, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.037>>.

KOLAKOVIC, R. et al. Spray-Dried Cellulose Nanofibers as Novel Tablet Excipient. **AAPS PharmSciTech**, v. 12, n. 4, p. 1366–1373, 2011.

LEE, K. Y. et al. On the use of nanocellulose as reinforcement in polymer matrix composites. **Composites Science and Technology**, v. 105, p. 15-27, 2014.

LEI, H. et al. Characterization of ginger essential oil/palygorskite composite (GEO-PGS) and its anti-bacteria activity. **Materials Science and Engineering: C**, v. 73, p. 381-387, 2017.

LENGOWSKI, E. C. et al. Avaliação de métodos de obtenção de celulose com diferentes graus de cristalinidade. **Scientia Forestalis/Forest Sciences**, v. 41, n. 98, p. 185–194, 2013.

LUCENA, C. A. A. et al. Desenvolvimento de biofilmes à base de xilana e xilana/gelatina para produção de embalagens biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 27, 2017.

MAJOLO, C. et al. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de rizomas de açafrão (*Curcuma longa* L.) e gengibre (*Zingiber officinale* roscoe) frente a salmonelas entéricas isoladas de frango resfriado. **Revista brasileira de plantas medicinais. Vol. 16, n. 3 (jul./set. 2014), p. 505-512.**, 2014.

MESQUITA, J. P.; DONNICI, C. L.; PEREIRA, F. V. Biobased nanocomposites from layer-by-layer assembly of cellulose nanowhiskers with chitosan. **Biomacromolecules**, v. 11, n. 2, p. 473–480, 2010.

MIHINDUKULASURIYA, S. D. F.; LIM, L. T. Nanotechnology development in food packaging: A review. **Trends in Food Science and Technology**, v. 40, n. 2, p. 149–167, 2014. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.tifs.2014.09.009>>.

MONTES, S. D. S.; SANTANA NETA, L. G.; CRUZ R. S. Óleos Essenciais Em Embalagens Para Alimentos. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**, v.5, n. 1/2, (2013)

MOON, R. J. et al. Cellulose nanomaterials review: structure, properties and nanocomposites. **Chem. Soc. Rev. Chem. Soc. Rev**, v. 40, n. 40, p. 3941–3994, 2011.

- NADERI, A. Nanofibrillated cellulose: properties reinvestigated. **Cellulose**, v. 24, n. 5, p. 1933-1945, 2017.
- NAKAGAITO, A. N.; YANO, H. Novel high-strength biocomposites based on microfibrillated cellulose having nano-order-unit web-like network structure. **Applied Physics A: Materials Science and Processing**, v. 80, n. 1, p. 155–159, 2005.
- NOORI, S.; ZEYNALI, F.; ALMASI, H. Antimicrobial and antioxidant efficiency of nanoemulsion-based edible coating containing ginger (*Zingiber officinale*) essential oil and its effect on safety and quality attributes of chicken breast fillets. **Food Control**, v. 84, p. 312-320, 2018.
- NOSHIRVANI, N. et al. Cinnamon and ginger essential oils to improve antifungal, physical and mechanical properties of chitosan-carboxymethyl cellulose films. **Food Hydrocolloids**, v. 70, p. 36-45, 2017.
- OKSMAN, K. et al. Manufacturing process of cellulose whiskers/polylactic acid nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 66, n. 15, p. 2776–2784, 2006.
- OLIVEIRA, A. R. M. F. de. et al. Influência da idade da planta na produção de óleo essencial de alevante. **Revista Ceres**, v. 59, n. 2, 2012.
- PÄÄKKO, M. et al. Enzymatic hydrolysis combined with mechanical shearing and high-pressure homogenization for nanoscale cellulose fibrils and strong gels. **Biomacromolecules**, v. 8, n. 6, p. 1934–1941, 2007.
- PASSOS, T. M.; MARCONATO, J. C.; FRANCHETTI, S. M. M. Biodegradation of films of low density polyethylene (LDPE), poly (hydroxibutyrate-co-valerate)(PHBV), and LDPE/PHBV (70/30) blend with *Paecilomyces variotii*. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 29-34, 2015.
- PEREDA, M. et al. Polyelectrolyte films based on chitosan/olive oil and reinforced with cellulose nanocrystals. **Carbohydrate polymers**, v. 101, p. 1018-1026, 2014.
- PEREIRA, F. V. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiliação. **Química Nova**, v. 33, n. 9, p. 1980–1986, 2014.

PIRES, J. R. A.; DE SOUZA, V. G. L.; FERNANDO, A. L. Chitosan/montmorillonite bionanocomposites incorporated with rosemary and ginger essential oil as packaging for fresh poultry meat. **Food packaging and shelf life**, v. 17, p. 142-149, 2018.

SABERI, A.; ALIMOHAMMADI M., Separation identification and antioxidant evaluation of zinger officinale essential oil. **Iranian Chemical Communication**,v.5, 278-285, 2017.

SADGROVE, N.; JONES, G.; Contemporary Introduction to Essential Oils: Chemistry, Bioactivity and Prospects for Australian Agriculture. **Agriculture**, v. 5, p. 48–102, 2015. Disponível em: <www.mdpi.com/journal/agriculture>.

SANUJA, S.; AGALYA, A.; UMAPATHY, M. J. Synthesis and characterization of zinc oxide-neem oil-chitosan bionanocomposite for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 76–84, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.036>>.

SATYANARAYANA, K. G.; ARIZAGA, G. G. C.; WYPYCH, F. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers-An overview. **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 9, p. 982–1021, 2009.

SHEN, Z.; KAMDEM, D. P. Development and characterization of biodegradable chitosan films containing two essential oils. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 74, p. 289–296, 2015. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2014.11.046>>.

SILVA, F. T. et al. Action of ginger essential oil (*Zingiber officinale*) encapsulated in proteins ultrafine fibers on the antimicrobial control in situ. **International journal of biological macromolecules**, 2018.

SIRÓ, I.; PLACKETT, D. Microfibrillated cellulose and new nanocomposite materials: A review. **Cellulose**, v. 17, n. 3, p. 459–494, 2010.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Identificação espectrométrica de compostos orgânicos**. 7. ed. Rio de Janeiro, RJ: LTC, 2006. xiv, 490 p. ISBN 8521615213 (enc.).

SOUZA, V. G. L. et al. Physical properties of chitosan films incorporated with natural antioxidants. **Industrial Crops and Products**, v. 107, p. 565-572, 2017.

SYVERUD, K. et al. A comparative study of Eucalyptus and Pinus radiata pulp fibres as raw materials for production of cellulose nanofibrils. **Carbohydrate Polymers**, v. 84, n. 3, p. 1033–1038, 2011. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2010.12.066>>.

TOLEDO, A.M.N; SOARES, L.N.S. Bionanopartículas: principais aspectos e aplicações da matéria orgânica em escala nanométrica. **Holos**, v. 1, 340-349, 2016.

TONOLI, G. H. D. et al. Cellulose micro/nanofibres from Eucalyptus kraft pulp: Preparation and properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 89, n. 1, p. 80–88, 2012. Disponível em: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.02.052>>.

UGALDE, M. L. **Biofilmes ativos com incorporação de óleos essenciais**. 2014. 168p. Tese (Doutorado em Engenharia de Alimentos) - Universidade Regional Integrada do Alto Uruguai e das Missões, Erechim, 2014. Disponível em: <http://www.uricer.edu.br/cursos/arq_trabalhos_usuario/2568.pdf>.

VENKATESAN, J.; KIM, S. K. Chitosan composites for bone tissue engineering - An overview. **Marine Drugs**, v. 8, n. 8, p. 2252–2266, 2010.

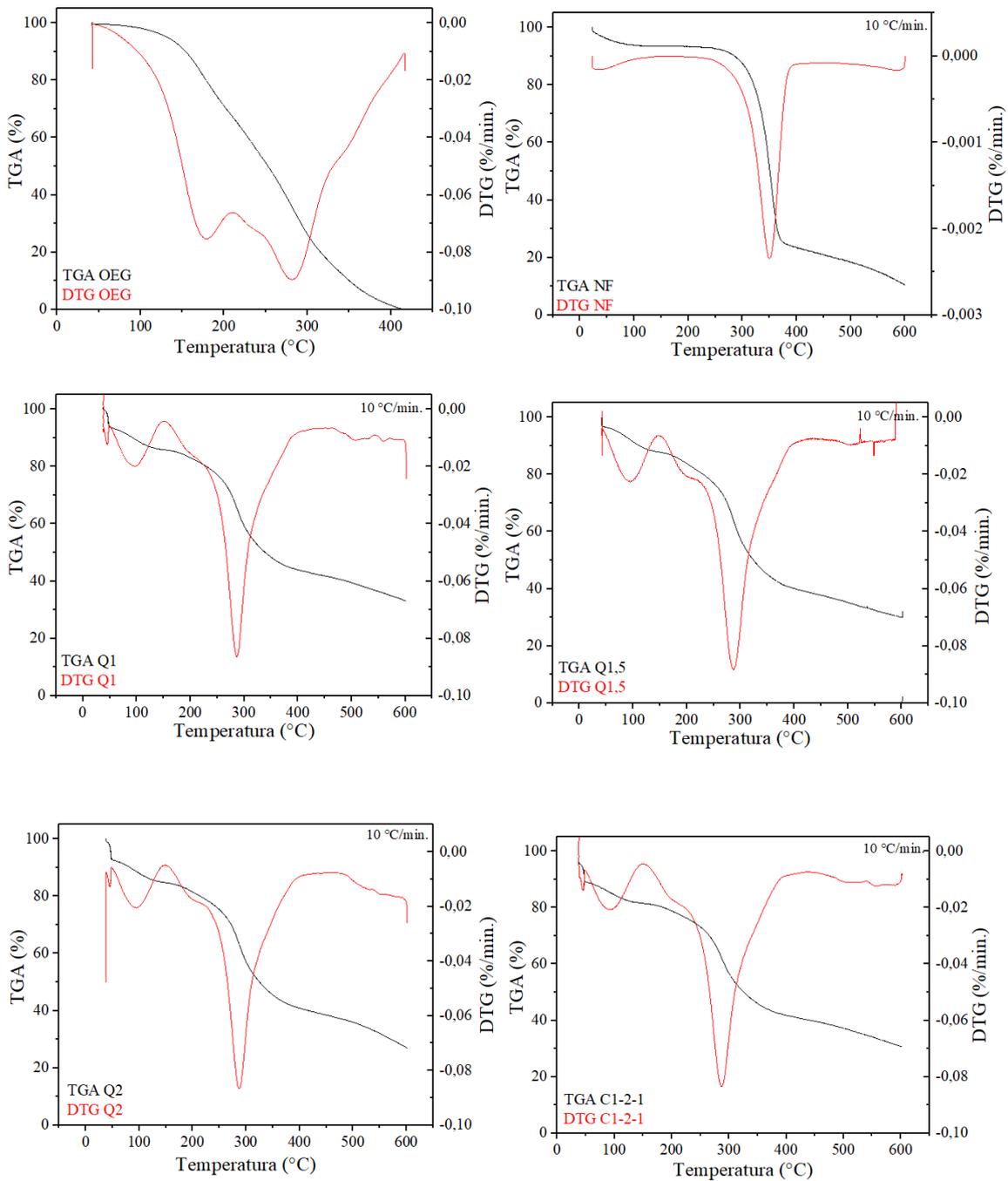
VU, K. D. et al. Development of edible bioactive coating based on modified chitosan for increasing the shelf life of strawberries. **Food Research International**, v. 44, n. 1, p. 198-203, 2011.

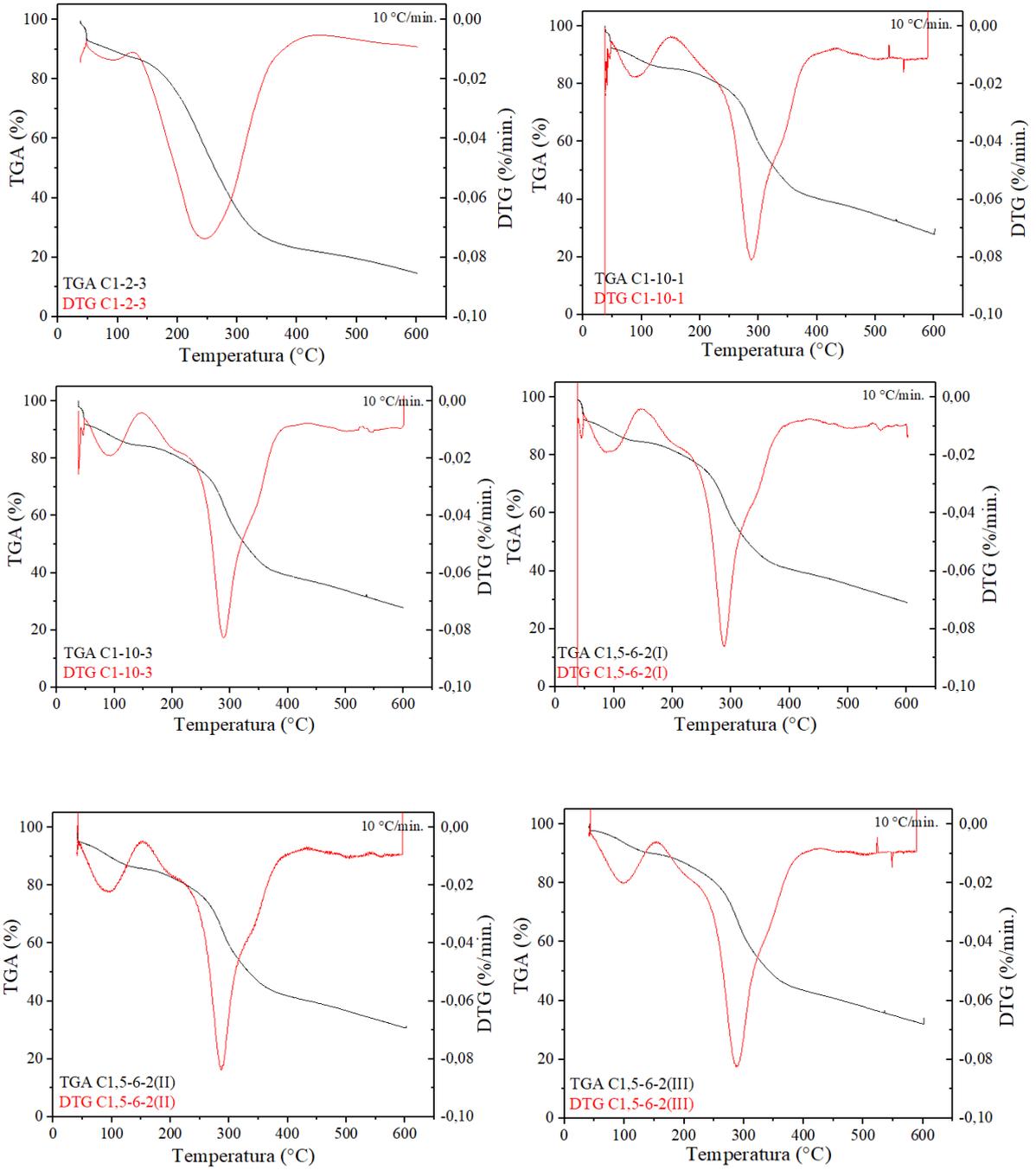
YAN, L.; CHOUW, N.; JAYARAMAN, K. Flax fibre and its composites - A review. **Composites Part B: Engineering**, 2014.

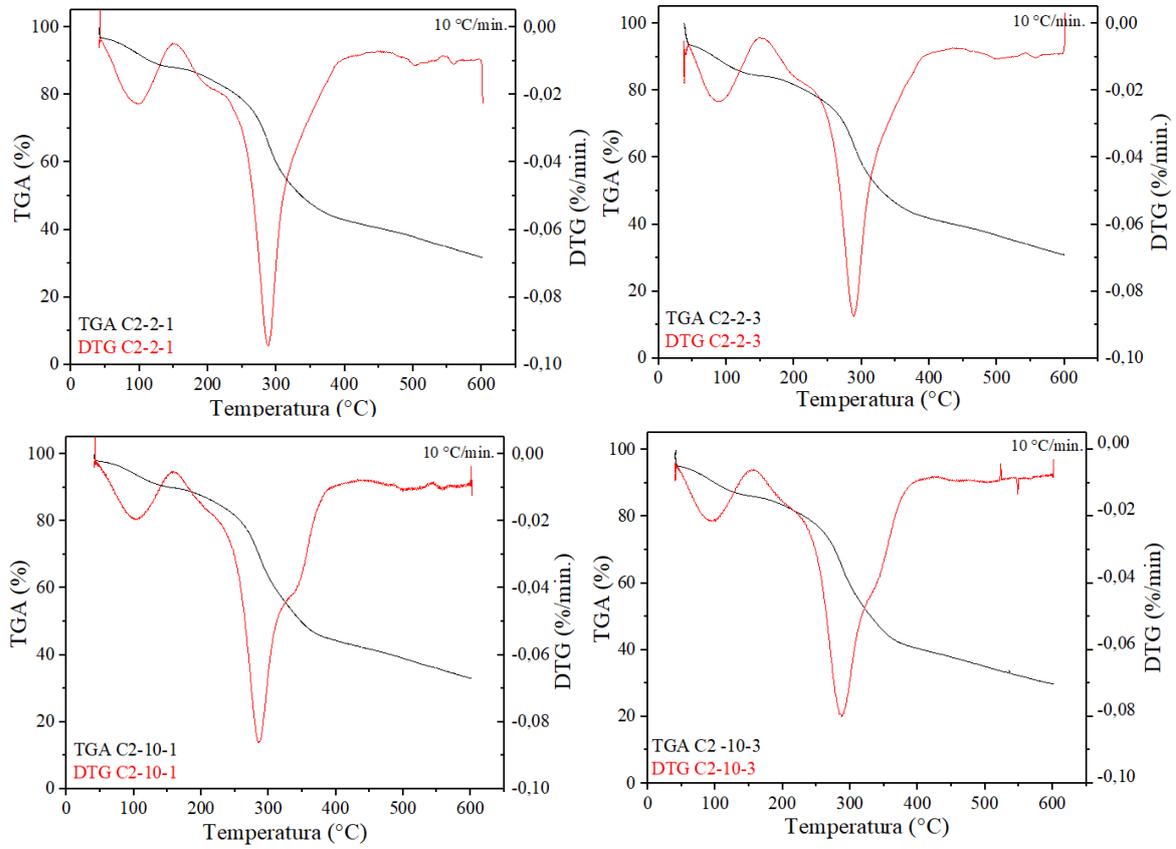
YU, Z. et al. Effect and mechanism of cellulose nanofibrils on the active functions of biopolymer-based nanocomposite films. **Food Research International**, v. 99, p. 166-172, 2017.

APÊNDICE A

Análises termogravimétricas, gráficos de TGA/DTG do OEG, filme NF, filmes Q1, Q1,5, Q2 e filmes nanocompósitos.







O gráfico TGA/DTG correspondente ao filme nanocompósito C1-2-3 foi levemente suavizado devido interferências externas durante a análise, apresentando ruídos na construção do gráfico.