

UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS
ENQ4020AE – TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO II

GIAN LUCAS PRETTO

PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS À BASE DE
ÁGAR-ÁGAR

CAXIAS DO SUL

2023

GIAN LUCAS PRETTO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS À BASE DE
ÁGAR-ÁGAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para a obtenção da aprovação da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Baldasso

CAXIAS DO SUL

2023

GIAN LUCAS PRETTO

**PRODUÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES POLIMÉRICOS À BASE DE
ÁGAR-ÁGAR**

Trabalho de conclusão de curso apresentado como requisito para a obtenção da aprovação da disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Prof.^a Dr.^a Camila Baldasso

Aprovado em 01 de dezembro de 2023

Banca Examinadora

Prof.^a Dr.^a Camila Baldasso
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Wendel Paulo Silvestre
Universidade de Caxias do Sul

Prof. Dr. Matheus Poletto
Universidade de Caxias do Sul

À minha família, pelo apoio, carinho e
compreensão para que eu realizasse esse
sonho.

Aos meus amigos, pelas lembranças do que
vivemos juntos.

AGRADECIMENTOS

À Universidade de Caxias do Sul, pela estrutura e pelo conhecimento fornecido ao longo dos anos. Ao corpo docente da instituição por, além de ensinar com maestria, servir de inspiração. Vocês têm toda minha admiração pelas lições de vida que me ensinaram e pelo amor à profissão.

Ao Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM), ao Laboratório de Operações Unitárias (LAOP), ao Laboratório de Materiais (LAMAT), e ao Laboratório Central de Microscopia Professor Israel Baumvol (LCMIC) da Universidade de Caxias do Sul, pelo suporte e apoio durante a realização da parte experimental deste trabalho. Ao Laboratório de Testes da Marcopolo, pela infraestrutura disponibilizada e pelo auxílio na realização dos ensaios.

À Prof.^a Dr.^a Camila Baldasso, minha orientadora: obrigado por tudo que tem feito por mim. Obrigado por ter me acolhido como orientado. Obrigado por todas as orientações, por todos os conselhos e por ter me ouvido sempre que precisei. Obrigado por ser essa pessoa empática, compreensiva, por ter depositado tua confiança em mim e por todo o apoio ao longo deste e de outros trabalhos.

Aos membros da Banca, por terem dedicado seu tempo e pelas contribuições na construção deste trabalho.

Aos meus amigos, em especial à Luana Fabian Menegon, à Juliana Zanol Merck, ao Fernando Silva Dal Magro e ao Marcos Guaresi, não apenas pela confiança e comprometimento durante a disciplina de Projetos, mas por terem se tornado amigos, e por terem sido o apoio durante os momentos mais críticos da graduação. Vocês tornaram as coisas mais leves e, por serem quem são, vocês têm minha admiração. E obrigado também pelas músicas aleatórias que cantamos, nossa playlist sempre será icônica.

Ainda, a graduação teria sido muito diferente, se não fosse pela companhia da Luana Fabian Menegon. Lu, obrigado por ter estado comigo desde o primeiro dia. Obrigado por ser quem você é, por todos os trabalhos que fizemos juntos, por todo o suporte (na UCS e fora dela), pelos risos e por ter tido paciência comigo.

À Bianca Santinon Scopel pela confiança durante minha iniciação científica, por ser esta pessoa brilhante e por tudo do que me ensinou. Você foi um exemplo de Engenheira no momento em que mais precisei de inspirações. *Your student still has the same taste in music (learned from the best teacher).*

Por fim, à minha família: meu pai, Roberto Luiz Pretto, minha mãe, Sandra Bertin Pretto, e meu irmão, Guilherme Antônio Pretto. Vocês são meu orgulho e tem toda minha admiração. Obrigado por confiarem em mim, e, por desde pequeno, sempre me incentivarem. Pai, mãe, o filho de vocês está se tornando engenheiro e, se estou alcançando meu sonho, é porque vocês foram as mãos que me guiaram e me seguraram durante toda a jornada de estudos. Amo vocês!

RESUMO

Os biopolímeros têm sido utilizados como alternativa aos polímeros de origem fóssil e, nesse contexto, o ágar-ágar, polissacarídeo extraído de algas, tem chamado a atenção por suas propriedades na formulação de filmes poliméricos. Em um cenário em que o descarte de polímeros sintéticos tem se tornado problema devido à poluição causada por eles e devido ao baixo índice de reciclagem, os biopolímeros tornam-se atrativos devido à sua origem biológica e/ou degradação rápida (no caso de polímeros biodegradáveis), sem que haja resíduos nocivos ao meio ambiente. Assim sendo, neste trabalho, utilizou-se o ágar-ágar em associação com glicerol e glutaraldeído na formulação de filmes poliméricos produzidos a partir do método de espalhamento (*casting*) de solução filmogênica utilizando água como solvente. Os filmes produzidos tiveram interação com a água caracterizada por ensaios de absorção de água, solubilidade e ângulo de contato. As propriedades mecânicas e físicas foram determinadas por ensaio de tração e medição de espessura. A microscopia óptica foi utilizada para análise da superfície e a microscopia eletrônica de varredura para análise da superfície e da seção transversal dos filmes. As propriedades espectroscópicas foram obtidas por espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, espectroscopia por dispersão de elétrons, determinação de cor e espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível. A degradação térmica foi determinada por análise termogravimétrica e o envelhecimento do material foi avaliado por exposição ao intemperismo acelerado. Utilizando o ágar-ágar, foi possível produzir filmes poliméricos com espessura de cerca de 120 μm e propriedades mecânicas semelhantes às do polietileno de baixa densidade, apresentando resistência à tração entre 15 - 16 MPa. A solubilidade do material obtido foi de 42 % e a absorção de água variou entre 349 e 555 % em massa, em função da concentração de glutaraldeído adicionada às formulações dos filmes. A adição de glutaraldeído não melhorou as propriedades do polímero de forma a se tornar vantajosa sua utilização. O polímero produzido a base de ágar-ágar apresenta grande potencial de utilização como alternativa à alguns polímeros comerciais para embalagens mediante análise dos requisitos de cada aplicação.

Palavras-chave: embalagens, polímeros, sustentabilidade, meio-ambiente

ABSTRACT

Biopolymers have been used as alternative to fossil polymers and, in this context, agar-agar, a polysaccharide extracted from seaweed, has been drawing attention due to its properties on the formulations of polymeric films. In a scenario where synthetic polymers waste has become a problem due to the pollution caused by them and due to the low recycling rates, biopolymers have become attractive for being bio-based and/or for their fast degradation (in case of biodegradable polymers), without leaving environmentally harmful residues. Therefore, in this work, agar-agar was used in association with glycerol and glutaraldehyde on the formulation of polymeric films produced using the casting method of a solution where water was used as solvent. The produced films had their water interaction determined by swelling, solubility and contact angle tests. Mechanical and physical properties were determined by tensile test and thickness measurement. Optical microscopy was used to analyze the surface and scanning electron microscopy was used to analyze the surface and the cross section of the films. Spectroscopic properties were obtained by Fourier transform infrared spectroscopy, energy dispersive spectroscopy, color measurement and ultraviolet-visible spectroscopy. Thermal degradation was determined by thermogravimetric analysis and ageing of the material was evaluated by exposure to accelerated weathering. Using agar-agar, it was possible to produce polymeric films with thickness of about 120 μm and mechanical properties similar to those of low-density polyethylene, presenting tensile strength between 15 - 16 MPa. The solubility of the obtained material was 42 % and the swelling ranged between 349 and 555 % in mass, depending on the concentration of glutaraldehyde added to the formulation of the films. The addition of glutaraldehyde did not improve the properties of the polymer to the extent that its use would be advantageous. The polymer made from agar-agar show great potential for use as an alternative to some commercial polymers for packaging through analysis of the requirements of each application.

Keywords: packaging, polymers, sustainability, environment

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Capacidade mundial de produção de bioplásticos em 2022 - por tipo de material .	21
Figura 2 - Capacidade mundial de produção de bioplásticos em 2022 - por segmento	22
Figura 3 – Fluxograma do processo de produção do ágar-ágar.....	25
Figura 4 – Estrutura da agarose	26
Figura 5 – Curvas de gelificação e fusão de géis de ágar-ágar.....	27
Figura 6 – Agregado de duplas-hélices dos constituintes do ágar-ágar e respectiva imagem..	28
Figura 7 – Estrutura de esferas da dupla-hélice da agarose.....	29
Figura 8 – Propriedades mecânicas de filmes reticulados com ácido cítrico	33
Figura 9 – Processo de produção dos filmes poliméricos: (A) formação da solução filmogênica, (B) Espalhamento e (C) Secagem.....	38
Figura 10 – Distribuição dos pontos de medição de espessura	39
Figura 11 – Deposição de microgotas sobre o filme no método da gota séssil.....	40
Figura 12 – Filme sendo tracionado, afixado nas garras da máquina universal de ensaios	42
Figura 13 – Fluxograma de etapas para obtenção dos resultados preliminares.....	46
Figura 14 – Primeira produção de filmes: (A) rachaduras durante a secagem e (B) aspecto visual do filme seco.....	47
Figura 15 – Filme produzido com ajustes nos parâmetros de secagem e concentração.....	48
Figura 16 – Filme produzido com ágar-ágar do lote 2	49
Figura 17 – Filmes sobre folha de papel: (A) estendido, (B) dobrado	52
Figura 18 – Filmes sobre (A) luvas e sobre (B) folha impressa	53
Figura 19 – Cadeias de amido reticuladas com glutaraldeído	56
Figura 20 – Microgota depositada sobre filmes com formulação: (A) AGG0 e (B) AGG10 ..	57
Figura 21 – Microscopia óptica com magnificação de 50 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	57
Figura 22 - Microscopia óptica com magnificação de 100 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	58
Figura 23 - Microscopia óptica com magnificação de 200 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	58
Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 250 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10.....	59
Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 1000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10.....	60

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 2000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10.....	60
Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10.....	61
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 10000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10.....	61
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 250 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	62
Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 1000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	63
Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 2000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	64
Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10	64
Figura 33 – Elementos na superfície para o filme com formulação: (A) AGG0; (B) AGG10	65
Figura 34 – Espectro de EDS para o filme com formulação (A) AGG0, e, (B) AGG10	65
Figura 35 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os filmes com formulação AGG0 e AGG10, e para o ágar-ágar	66
Figura 36 – Comparação de propriedades mecânicas à tração entre o material produzido e materiais comerciais: (a) módulo de elasticidade em função do alongamento na ruptura e (b) resistência à tração em função do alongamento na ruptura	69
Figura 37 - Curvas tensão-deformação médias do ensaio de tração para os filmes com formulação AGG0 e AGG10.....	70
Figura 38 – Localização da cor dos filmes com as formulações AGG0 e AGG10 no espaço de cor CIELab	71
Figura 39 - Espectros de refletância à luz dos filmes com formulações AGG0 e AGG10	72
Figura 40 - Espectros de absorbância no ultravioleta-visível dos filmes com formulações AGG0 e AGG10.....	73
Figura 41 – Corpos de prova afixados no suporte antes do ensaio de exposição ao intemperismo acelerado.....	74
Figura 42 – Corpos de prova após 304 h de exposição ao intemperismo acelerado: (A), (B) e (C) formulação AGG0; (D), (E) e (F) formulação AGG10.....	75
Figura 43 – Termogramas dos filmes com formulação AGG0 e AGG10 e do ágar-ágar	76

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de filmes de ágar-ágar em função da composição	31
Tabela 2 – Propriedades mecânicas e solubilidade de filmes de ágar-ágar.....	32
Tabela 3 – Concentração de aditivos dos filmes	37
Tabela 4 – Concentração real das soluções filmogênicas.....	51
Tabela 5 – Espessura dos filmes.....	53
Tabela 6 – Resultados do ensaio de solubilidade	54
Tabela 7 – Resultados do ensaio de absorção de água	54
Tabela 8 – Resultado do ensaio de ângulo de contato.....	56
Tabela 9 – Resultados do ensaio de tração	68
Tabela 10 – Resultados do ensaio de medição de cor	71
Tabela 11 – Análise de variância para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da adição de diferentes concentrações de glutaraldeído na formulação dos filmes poliméricos ..	86
Tabela 12 – Teste de Tukey para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da adição de diferentes concentrações de glutaraldeído na formulação dos filmes poliméricos.....	86
Tabela 13 – Teste-t para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da comparação entre filmes sem glutaraldeído (AGG0) e com glutaraldeído (AGG10)	86

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	14
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	EMBALAGENS POLIMÉRICAS	16
2.1.1	Aplicações e Função.....	16
2.1.2	Produção e consumo	16
2.1.3	Reciclagem e descarte.....	17
2.2	BIOPOLÍMEROS.....	18
2.2.1	Definições	18
2.2.2	Matérias primas e aditivos comuns.....	18
2.2.3	Produção e mercado de biopolímeros	20
2.3	ÁGAR-ÁGAR	22
2.3.1	Conceito e história	22
2.3.2	Obtenção	23
2.3.3	Propriedades físico-químicas.....	25
2.3.4	Aplicações do ágar-ágar	29
2.3.5	Polímeros à base de ágar-ágar.....	30
2.3.5.1	Filmes com plastificante	30
2.3.5.2	Filmes com reticulante.....	32
2.3.5.3	Blendas	33
2.4	CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	34
3	MATERIAIS E MÉTODOS	35
3.1	MATERIAIS.....	35
3.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	35
3.2.1	Determinação do teor de umidade	35
3.2.2	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)	35
3.2.3	Análise termogravimétrica (TGA)	36
3.3	PRODUÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	36
3.4	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	38
3.4.1	Determinação da espessura.....	39
3.4.2	Determinação da solubilidade	39

3.4.3	Absorção de água.....	40
3.4.4	Ângulo de contato	40
3.4.5	Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	41
3.4.6	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR).....	41
3.4.7	Ensaio de tração.....	41
3.4.8	Determinação da Cor	43
3.4.9	Espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis)	43
3.4.10	Exposição ao intemperismo acelerado	43
3.4.11	Análise termogravimétrica (TGA)	44
3.5	ANÁLISE ESTATÍSTICA.....	44
4	RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	45
4.1	ENSAIOS PRELIMINARES	45
4.1.1	Escolha dos parâmetros de produção de solução filmogênica e de secagem ..	46
4.1.2	Escolha da matéria-prima e concentração otimizada	48
4.1.3	Escolha da concentração dos aditivos.....	50
4.2	CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA	50
4.2.1	Teor de umidade do ágar-ágar	51
4.3	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS	52
4.3.1	Aspecto visual.....	52
4.3.2	Espessura	53
4.3.3	Solubilidade.....	53
4.3.4	Absorção de água.....	54
4.3.5	Ângulo de contato	55
4.3.6	Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)	57
4.3.6.1	Avaliação da superfície.....	57
4.3.6.2	Avaliação da seção transversal	61
4.3.7	Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)	64
4.3.8	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	66
4.3.9	Propriedades mecânicas.....	68
4.3.10	Cor.....	70
4.3.11	Espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis)	73
4.3.12	Exposição ao intemperismo acelerado	73
4.3.13	Análise termogravimétrica (TGA)	75

5	CONCLUSÃO.....	78
6	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	80
	REFERÊNCIAS	81
	APÊNDICE A - DETALHAMENTO DAS COMPARAÇÕES ESTATÍSTICAS POR ANOVA, TESTE DE TUKEY E TESTE-T	86
	ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO ÁGAR-ÁGAR.....	87
	ANEXO B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ÁGAR-ÁGAR.....	88
	ANEXO C – FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ) DO ÁGAR-ÁGAR.....	89

1 INTRODUÇÃO

As embalagens poliméricas são utilizadas em uma série de produtos, com a função de conservação, ou de contenção de diversos artigos comerciais. Importantes por viabilizarem a distribuição e logística, as embalagens costumam ser produzidas em materiais como polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), dentre outros (SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015). Esses polímeros têm, em sua maioria, origem fóssil, por serem produzidos a partir do petróleo, o que dificulta a sua degradação no meio ambiente.

A reciclagem de materiais poliméricos, principalmente quando na forma de embalagens, é pouco atrativa economicamente devido ao baixo valor agregado desses produtos. Desse modo, com uma logística reversa que não atrai o setor privado, torna-se volumoso o acúmulo de resíduos poliméricos em aterros sanitários, além de propiciar o descarte incorreto que pode gerar a contaminação do solo, de corpos hídricos e do ar.

Além da destinação inadequada dos resíduos, as embalagens poliméricas apontam dificuldades no seu reaproveitamento. O reprocessamento de materiais poliméricos exige que estes sejam isentos de contaminantes e sujidades para a obtenção de um produto comercialmente viável, o que dificulta a reciclagem, visto que, muitas vezes, as embalagens possuem resíduos dos produtos que estavam contidos nelas.

Ao encontro da necessidade do descarte correto de embalagens poliméricas após seu uso, os polímeros biodegradáveis apresentam-se como alternativas para atenuação do impacto ambiental causado pela utilização e descarte de polímeros de origem sintética com baixa biodegradabilidade. Neste sentido, os biopolímeros caracterizam-se por apresentarem rápida degradação e por não liberarem resíduos agressivos, em comparação aos polímeros de origem sintética. Desse modo, o uso dos biopolímeros contribui para a conservação ambiental, dispensando logísticas complexas de reutilização e recolhimento de resíduos de embalagens, visto que, devido às características de fácil decomposição (em comparação à polímeros sintéticos) o seu descarte é facilitado e com impactos muito menores aos ecossistemas.

Os biopolímeros tem sido desenvolvidos a partir de diversas matérias-primas, podendo ser de fonte animal ou vegetal, quando extraídos de fonte biológica. Neste quesito, uma substância que tem mostrado propriedades apreciáveis para a produção de biopolímeros, inclusive para produção de embalagens, é o ágar-ágar.

O ágar-ágar é um produto com diversas aplicações, podendo ser utilizado na culinária como espessante alimentício, na indústria farmacêutica como componente de cápsulas e na formulação de medicamentos e até mesmo para culturas microbiológicas em laboratórios e

ambientes de pesquisa. O produto se destaca por sua capacidade de gelificação e insolubilidade em água fria.

De origem vegetal, o ágar-ágar é extraído de algas marinhas vermelhas e comercialmente é encontrado na forma de pó levemente amarelado ou em forma de filamentos, que, quando solubilizado em água quente (acima de 80 °C) e posteriormente resfriado, forma um gel translúcido.

Devido a diversificação do uso do ágar-ágar e versatilidade proveniente de suas propriedades físicas, químicas e nutricionais, há um reflexo positivo na previsão de mercado deste produto. Observa-se crescimento de mercado de 5,1 % ao ano, devido, principalmente, ao crescimento do nicho de produtos veganos e sustentáveis (THE INSIDE PARTNERS, 2022). Atrelado a isso, a produção do ágar-ágar tem por consequência o aumento na produção de algas marinhas, o que promove o desenvolvimento social de regiões costeiras e a conservação dos ecossistemas marinhos.

Com o objetivo de reduzir o impacto ambiental causado pelo descarte incorreto de embalagens poliméricas, este trabalho propõe o desenvolvimento de embalagens constituídas de biopolímero produzido a base de ágar-ágar, e, a partir disso, a otimização de sua formulação visando melhora nas propriedades mecânicas e aumento da barreira à água.

O objetivo geral do presente trabalho foi desenvolver um biopolímero na forma de filme que possa ser aplicado na produção de embalagens. Para que isso seja possível, descreve-se os seguintes objetivos específicos:

- a) Estudar a diferença entre filmes produzidos com matérias-primas de procedência diferentes, disponíveis no mercado;
- b) Avaliar a influência do glutaraldeído como agente reticulante nas características do material polimérico;
- c) Otimizar parâmetros do processo produtivo dos filmes poliméricos, bem como a formulação;
- d) Avaliar o efeito das formulações nas propriedades mecânicas e físicas dos filmes poliméricos produzidos;
- e) Estudar a interação do filme poliméricos com a água e com ambientes de intemperismo, visando verificar a viabilidade de utilização do material como embalagem.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 EMBALAGENS POLIMÉRICAS

2.1.1 Aplicações e Função

Embalagens poliméricas são materiais destinados a envolver um produto, com o objetivo de evitar sua contaminação e deterioração, além de facilitar seu manuseio, transporte, venda e logística. Deste modo, as embalagens, principalmente na forma de filmes poliméricos, desempenham essas funções controlando as influências do ambiente externo (como gases, poeira e microrganismos) sobre o produto embalado (PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA, 2004). As embalagens podem ter ainda o objetivo de aumentar o tempo de prateleira, no caso de produtos perecíveis, ou ainda, serem usadas em favor do marketing do produto (ZHANG et al., 2022).

Os polímeros mais utilizados na produção de embalagens, atualmente, são de fonte sintética e são conhecidos como “*big five*”, são: polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), policloreto de vinila (PVC) e o polietileno tereftalato (PET) (MOHANTY; HINRICHSEN, 2000; SOYKEABKAEW; THANOMSILP; SUWANTONG, 2015).

2.1.2 Produção e consumo

Os polímeros se tornaram uma classe de material de grande relevância, ultrapassando a produção da maioria dos produtos sintetizados pelo ser humano. Apesar disso, foi apenas na década de 1950, após a Segunda Guerra Mundial, que se iniciou a produção de polímeros em larga escala (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

O maior volume da produção de polímeros é destinado a embalagens, o que torna essa aplicação responsável por 62,2 % do total de resíduo plástico gerado (PLASTICS EUROPE, 2013). A utilização de embalagens poliméricas tem crescido, ao longo do tempo, devido a substituição de embalagens reutilizáveis pelas embalagens descartáveis (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Como resultado, o percentual em massa de resíduo polimérico descartado passou de menos de 1 % na década de 1960 para percentuais entre 8 - 12 % (dependendo do rendimento econômico do país) no ano de 2010 (UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY, 2011; HOORNWEG; BHADA-TATA, 2012).

Com esse crescimento na produção e descarte de polímeros, no ano de 2015, estima-se que a quantidade de descarte de polímeros, desde 1950, tenha atingido 7,8 Gt (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). Dados mais recentes apresentados pela Plastics Europe (2022) mostram que no ano de 2021 a produção anual de polímeros (incluindo termoplásticos, termorrígidos e biopolímeros), no mundo, atingiu o patamar de 390,7 Mt. Desse montante, 90,2 % são polímeros de origem fóssil, 8,3 % são polímeros reciclados após o uso e 1,5 % são biopolímeros de fonte biológica.

No ano de 2021, estima-se ainda que a produção anual de polímeros destinada à confecção de embalagens tenha sido de 171,9 Mt (44 % do total) e que cerca de 8,5 % em massa do material destinado a embalagens tenha sido reciclado (PLASTICS EUROPE, 2022).

Pesquisas indicam uma estimativa de tempo de vida de menos de um ano para embalagens poliméricas o que evidencia um assunto importante: os desafios do descarte, abordados a seguir (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

2.1.3 Reciclagem e descarte

Com o aumento da produção de embalagens poliméricas, a disposição desses materiais após o uso tem se tornado um problema que aumenta na mesma proporção (NIAOUNAKIS, 2015).

As opções de disposição para os polímeros não biodegradáveis se resumem a quatro destinos: reciclagem mecânica, reciclagem química, queima do polímero para geração de energia ou envio para aterros sanitários. As reciclagens mecânica e química permitem que os polímeros sejam transformados em novos produtos. No entanto, a transformação do polímero em energia pela queima gera gases poluentes e a disposição em aterros gera resíduos perigosos e gases poluentes (GREENE, 2023).

Tendo em vista os desafios causados pela disposição das embalagens poliméricas, os biopolímeros tem se mostrado como solução para essa situação, já tendo seu emprego sendo incentivado pelas restrições do uso ou descarte de embalagens de origem fóssil (principalmente em países da Europa) (NIAOUNAKIS, 2015).

2.2 BIOPOLÍMEROS

2.2.1 Definições

Recentemente, o interesse pelo uso de materiais produzidos com recursos renováveis e que se decompõem em constituintes amigáveis ao meio ambiente tem crescido, principalmente com o apoio de iniciativas e movimentos ambientalistas. O interesse foca-se ainda na redução do volume de resíduos poliméricos que são gerados a cada ano. Além disso, a escassez dos recursos fósseis tem servido como motivação para o desenvolvimento dos biopolímeros (NIAOUNAKIS, 2015).

Biopolímeros, são, por definição, polímeros derivados de fontes renováveis, bem como polímeros de fonte biológica ou fóssil que sejam biodegradáveis. Polímeros biodegradáveis, por sua vez, são polímeros que são degradados pela ação de microrganismos, como fungos e bactérias, ou ainda, que são degradados no solo resultando em água e gás carbônico como produtos finais (NIAOUNAKIS, 2015).

Visto que a definição de biopolímero pode envolver a fonte do material ou o meio de degradação, segundo Niaounakis (2015), pode-se classificar os biopolímeros em três divisões:

- a) Tipo A: Biopolímeros feitos de matéria-prima de fonte renovável (fonte biológica) e que são biodegradáveis;
- b) Tipo B: Biopolímeros feitos de matéria-prima de fonte renovável (fonte biológica), mas que não são biodegradáveis;
- c) Tipo C: Biopolímeros feitos de matéria-prima fóssil, mas que são biodegradáveis.

Biopolímeros de fonte biológica (*bio-based*) são definidos como produtos compostos por materiais de fonte biológica, incluindo materiais renováveis provindos da agricultura ou da natureza (ESTADOS UNIDOS, 2008; MERALDO, 2016).

2.2.2 Matérias primas e aditivos comuns

Alguns exemplos de biopolímeros são apresentados no Quadro 1.

Quadro 1 - Exemplos de biopolímeros

Origem	Biodegradáveis	Não-biodegradáveis
Fonte biológica	Acetato de celulose (CA) Butirato de acetato de celulose (CAB) Propinato de acetato de celulose (CAP) Nitrato de celulose (CN) Poli(3-hidroxi-butirato) (P3HB) Poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) (PHBHV) Poli(ácido láctico) (PLA) Amido Quitosana	Polietileno (PE) Polietileno de baixa densidade (LDPE) Poliamida derivada de ácido aminoundecanoico) (PA 11) Poliamida derivada de lauro lactama (PA 12) Polietileno tereftalato (PET) Politrimetileno tereftalato (PTT)
Fonte parcialmente biológica	Succinato de polibutileno (PBS) Poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) Blendas de Poli(ácido láctico) Blendas de amido	Polibutileno tereftalato (PBT) Polietileno tereftalato (PET) Politrimetileno tereftalato (PTT) Cloreto de polivinila (PVC) Borracha de butadieno estireno (SBR) Acrilonitrila butadieno estireno (ABS) Poliuretano (PU) Resina epóxi
Fonte Fóssil	Succinato de polibutileno (PBS) Poli(succinato-co-adipato de butileno) (PBSA) Poli(butileno succinato-co-lactado) (PBSL) Poli(butileno succinato-co-tereftalato) (PBST) Policaprolactona (PCL) Poli(ácido glicólico) (PGA) Poli(adipato de tetrametileno-co-tereftalato) (PTMAT) Álcool polivinílico (PVOH)	Não biopolímeros

Fonte: Niaounakis (2015) (adaptado)

Alguns polissacarídeos possuem a capacidade de formar filmes, que, dependendo de sua composição química, podem, inclusive, ser biodegradáveis. Exemplos de polissacarídeos com essa capacidade são o amido, alginato, pectinas, derivados de celulose e ágar-ágar (REIS et al. 2011).

Na formulação de biopolímeros baseados em polissacarídeos, é comum que sejam utilizadas substâncias conhecidas como plastificantes. Os plastificantes são moléculas pequenas que atuam afastando as cadeias do polímero e diminuindo a força das ligações intermoleculares. Dessa forma, os plastificantes garantem ao polímero maior flexibilidade (SOTHORNVIT; KROCHTA, 2005). O plastificante age, portanto, reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero, fazendo com que este passe de características frágeis e quebradiças para condições mais macias e flexíveis (BANKER, 1966). Plastificantes normalmente utilizados na produção de biopolímeros são glicerol, sorbitol e xilitol (POZHARITSKAYA et al., 2017).

O requisito básico para qualquer plastificante é a compatibilidade com a matriz polimérica, ou seja, a solubilidade no polímero, o que indica afinidade química entre o polímero e o plastificante. Além disso, o plastificante deve ter solubilidade semelhante à do polímero no solvente utilizado, para garantir que não haja separação prematura entre o plastificante e o polímero durante a secagem do filme. A escolha do plastificante tem relação ainda com as propriedades requeridas do produto final, como a solubilidade e permeabilidade (BANKER, 1966).

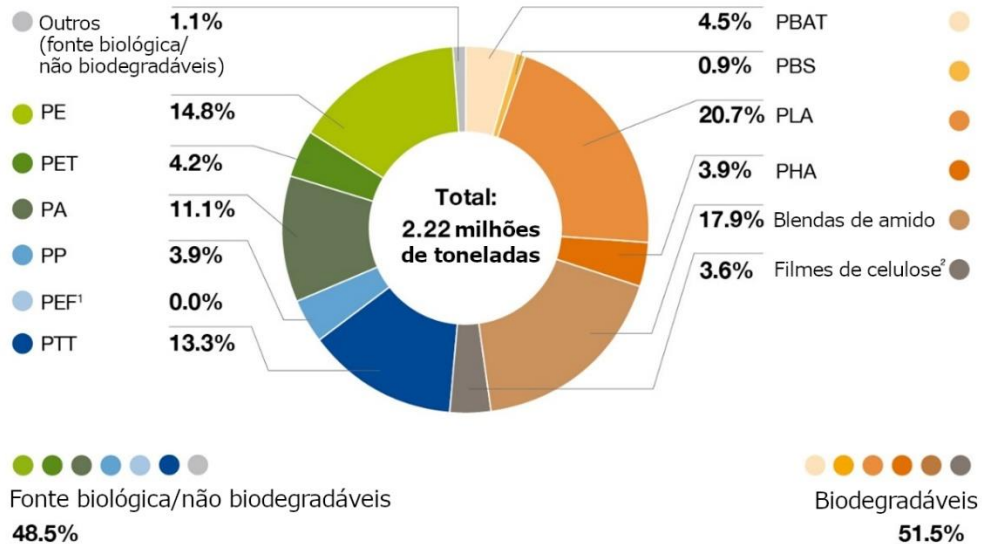
Outro composto que pode ser utilizado em biopolímeros à base de polissacarídeos é o reticulante (*cross-linking agent* ou *cross-linker*) com o intuito de melhorar as características físicas do polímero (BISCARAR, 2015). O reticulante tem função de aumentar a resistência à tração, estabilidade térmica e reduzir a absorção de água. As alterações nas propriedades do material causadas pelo reticulante estão relacionadas à capacidade da formação de ligações químicas entre duas ou mais cadeias poliméricas. As substâncias mais utilizadas com essa finalidade são dialdeídos, diisocianatos e ácidos dicarboxílicos (AWADHIYA; KUMAR; VERMA, 2016). Alguns exemplos são ácido cítrico, ácido málico e glutaraldeído (AWADHIYA; KUMAR; VERMA, 2016; GOHIL; BHATTACHARYA; RAY, 2006; YEOM; LEE, 1996).

2.2.3 Produção e mercado de biopolímeros

Por possuírem considerável apelo ambiental e viabilidade econômica, o mercado de biopolímeros tem crescido aceleradamente. Com um mercado de US\$ 13,4 bilhões em 2023 e taxa de crescimento anual composta (CAGR) de 18,8 % ao ano, a previsão é que, no ano de 2030, o mercado de biopolímeros atinja o valor de US\$ 44,8 bilhões (GRAND VIEW RESEARCH, 2023; NANDA et al., 2022).

A capacidade mundial de produção de bioplásticos para uso como embalagens é apresentada pela European Bioplastics (2022). A Figura 1 mostra essas informações por tipo de material.

Figura 1 - Capacidade mundial de produção de bioplásticos em 2022 - por tipo de material

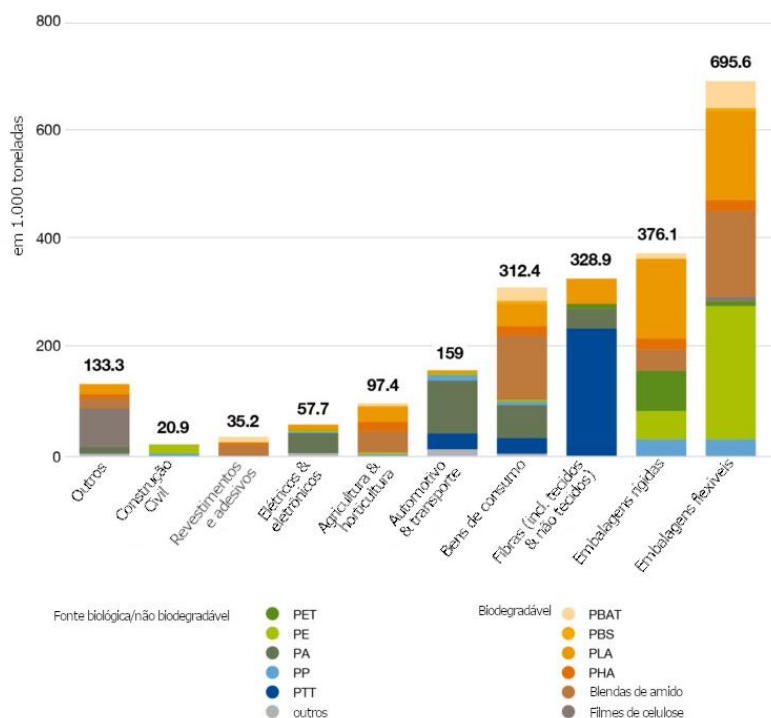


¹PEF está atualmente em desenvolvimento e com previsão de disponibilidade em escala comercial em 2023 ²Filmes de celulose regenerada

Fonte: European Bioplastics (2022) (adaptado)

As aplicações dos bioplásticos são semelhantes às aplicações dos plásticos sintéticos. Essa característica é mostrada pela Figura 2, com destaque para a utilização no segmento de embalagens, que detém 44 % de toda a produção de bioplásticos.

Figura 2 - Capacidade mundial de produção de bioplásticos em 2022 - por segmento



Fonte: European Bioplastics (2022) (adaptado)

Muitas das dificuldades impostas pela reciclagem de polímeros sintéticos podem ser solucionados pelo uso de biopolímeros. Devido ao fato de a maioria dos biopolímeros serem biodegradáveis, eles podem ser compostados, levando a sua degradação completa entre três e seis meses, produzindo apenas uma pequena quantidade de gases de efeito estufa (ao contrário dos polímeros de origem fóssil), sendo, portanto, considerados amigáveis ao meio ambiente e não poluentes (NANDA, 2022). Uma substância que tem mostrado resultados promissores para a produção de embalagens biopoliméricas é o ágar-ágar.

2.3 ÁGAR-ÁGAR

2.3.1 Conceito e história

Ágar-ágar é uma substância ficocoloide, ou seja, é um agente gelificante extraído de algas marinhas, apreciado por suas propriedades coloidais. Produzido industrialmente, o ágar-ágar é um pó de coloração clara (ARMISÉN e GALATAS, 2009). Proveniente de sua ocorrência natural como carboidrato presente nas paredes celulares das algas, o ágar-ágar é constituído por uma mistura de dois polissacarídeos: agarose, formada pela repetição de β -D-galactose e 3,6-anidro- α -L-galactose, sendo este o componente responsável pela gelificação; e agaropectina, a fração não gelificante, que possui estrutura semelhante à da agarose, mas que

contém grupos substituintes como ésteres sulfúricos, ésteres metílicos e ácido pirúvico (ARMISÉN; GALATAS, 2009; DUCKWORTH; YAPHE, 1971). O ágar-ágar foi o primeiro ficocoloide utilizado pelo ser humano como um aditivo alimentar e, em países orientais, ainda é possível encontrar o produto em tiras e blocos, em produções menos industrializadas (ARMISÉN; GALATAS, 2009).

A descoberta e história do ágar-ágar remontam à metade do século 17. Há registros de que, no Japão, alguns pratos frescos eram servidos em estações frias com algas do gênero *Gelidium* e o alimento remanescente que não havia sido comido se tornava um material branco gelatinoso, que atualmente é conhecido como ágar-ágar (MATSUHASHI, 1985, *apud* MATSUHASHI, 1990). Tarazaemon Minoya é considerado o descobridor desta substância, no ano de 1658, apesar desta substância ter sido utilizada a pelo menos 200 anos antes desta data (ARMISÉN; GALATAS, 2009).

Partindo do Japão, o ágar-ágar foi difundido pelos países orientais. Nos séculos seguintes, o produto foi sendo apresentado aos países do ocidente, porém, como o seu processo produtivo não era bem compreendido (até as décadas de 1940-1960) sua produção era detida pelo Japão (MATSUHASHI, 1985, *apud* MATSUHASHI, 1990; ARMISÉN; GALATAS, 2009). A estrutura química do ágar-ágar era desconhecida até metade do século XX, quando finalmente, foi possível estudá-la com o surgimento de técnicas como espectroscopia de infravermelho, espectroscopia de ressonância magnética nuclear de prótons e de carbono-13. Neste período, outros trabalhos foram publicados a respeito das novas tecnologias de produção do ágar-ágar, o que possibilitou sua produção por outros países além do Japão (ARMISÉN e GALATAS, 2009).

Além do uso na culinária, em 1881, na Alemanha, o ágar-ágar foi proposto para ser utilizado como substrato para culturas microbiológicas em substituição à gelatina (MATSUHASHI, 1978, *apud* MATSUHASHI, 1990). No caso dos filmes poliméricos, o ágar-ágar começou a ser utilizado como matéria prima em meados da década de 40, quando, o processo produtivo do ágar-ágar tornou-se mais industrializado (KHALIL et. al, 2017).

2.3.2 Obtenção

O ágar-ágar é extraído por processos que contemplam diversas operações unitárias, a partir de algas marinhas vermelhas da classe *Rhodophyceae*. Diversas espécies de algas podem ser utilizadas para a produção deste gelificante, o que proporciona ao produto características que variam em função da espécie da matéria prima. As espécies mais comumente empregadas

na produção do ágar-ágar são aquelas do gênero *Gelidium* e *Gracilaria*, ainda que algas do gênero *Pterocladia* também sejam utilizadas, porém, em menor volume (ARMISÉN; GALATAS, 2009).

As algas após serem coletadas do mar são lavadas com água com o intuito de remover impurezas como areia e sal. Após isso, elas são secadas de modo artificial ou natural, o que reduz sua umidade para cerca de 20 % (m/m), e, após isso, são prensadas. Esses processos são feitos com o intuito de conservar a matéria prima e facilitar sua logística (McHUGH, 2003).

O processo de extração se inicia com um pré-tratamento das algas. Para algas do gênero *Gelidium*, o pré-tratamento ocorre em tanques com uma solução levemente ácida ou apenas água. Já para algas do gênero *Gracilaria*, este processo é realizado com uma solução de uma base forte (como o hidróxido de sódio) para que seja possível a retirada dos grupos sulfato que estejam ligados à agarose, garantindo, assim, maior qualidade e força de gel ao produto (ARMISÉN; GALATAS, 1987).

Após o pré-tratamento, a alga passa para o processo de extração, no qual, em um tanque, as algas serão aquecidas com água até o ponto de ebulição, em pH entre 6,3 - 6,5, por um período de 2 - 4 h. Durante este processo, o ágar-ágar contido nas algas será solubilizado pela água. Após isso, a solução é filtrada para remoção de impurezas e, nesta etapa, sua concentração será de aproximadamente, 1 % (m/m) de ágar-ágar (HERNÁNDEZ-CARMONA; FREILE-PELEGÍN; HERNÁNDEZ-GARIBAY, 2013).

A solução proveniente do processo de extração entra, então, na etapa de gelificação. Neste processo, a solução é depositada em uma camada sobre esteiras de aço inoxidável sobre as quais a solução é resfriada, formando um gel com concentração de ágar-ágar de aproximadamente, 1 % (m/m). Após a gelificação, o gel de ágar-ágar pode passar por processos de branqueamento com hipoclorito de sódio, para remoção de sais e para deixá-lo mais esbranquiçado, removendo a cor (McHUGH, 2003).

Após isto, o ágar-ágar se encontra muito diluído, portanto, é necessário concentrá-lo extraíndo-se a água (HERNÁNDEZ-CARMONA; FREILE-PELEGÍN; HERNÁNDEZ-GARIBAY, 2013). Na indústria, dois processos podem ser utilizados para esta finalidade: congelamento e descongelamento ou prensagem (McHUGH, 2003).

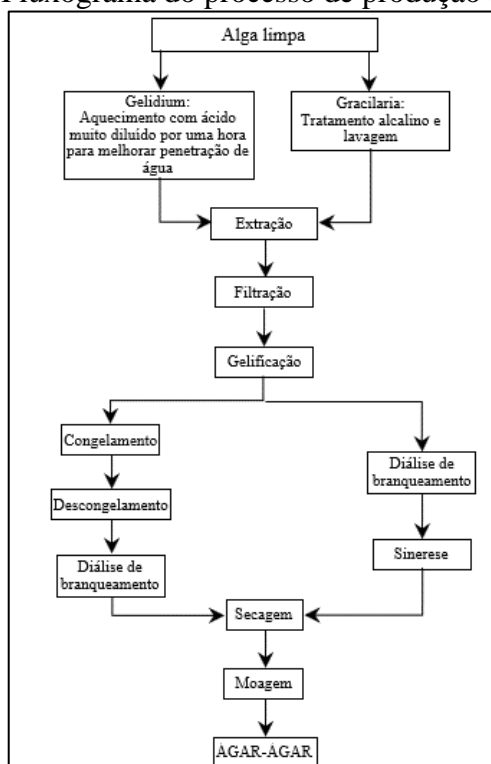
O método de congelamento e descongelamento é o método considerado tradicional, por ter sido o primeiro a ser aplicado na produção do ágar-ágar. O procedimento consiste em congelar o gel de ágar-ágar vagorosamente e, em seguida, descongelá-lo. Durante a etapa de descongelamento, o gel espontaneamente libera parte da água de sua composição, aumentando a concentração de ágar-ágar para 10 - 12 % em base mássica (ARMISÉN ; GALATAS, 2009).

O método de prensagem consiste em colocar o gel de ágar-ágar em filtros prensas. O gel é, então, colocado em células formadas por placas de aço revestidas por um tecido, o que forma uma espécie de sanduíche. Após isso, o gel é prensado entre as placas, o que propicia o fenômeno de sinerese, no qual, a água é expulsada gradualmente do gel, levando consigo sais e outros solutos indesejados, concentrando o ágar-ágar no gel até cerca de 20 % (m/m) (ARMISÉN; GALATAS, 2009; McHUGH, 2003). As vantagens deste método, em comparação com o de congelamento e descongelamento, são o menor consumo de energia e maior pureza do produto obtido, o que o torna o método mais utilizado atualmente (HERNÁNDEZ-CARMONA; FREILE-PELEGÍN; HERNÁNDEZ-GARIBAY, 2013).

Após a etapa de concentração, o gel de ágar-ágar é seco em secadora de ar quente e então moído até granulometria de 80-100 mesh (147 a 175 μm , aproximadamente), sendo esta, a etapa final da produção do ágar-ágar (McHUGH, 2003).

A Figura 3 resume o processo de produção do ágar-ágar.

Figura 3 – Fluxograma do processo de produção do ágar-ágar



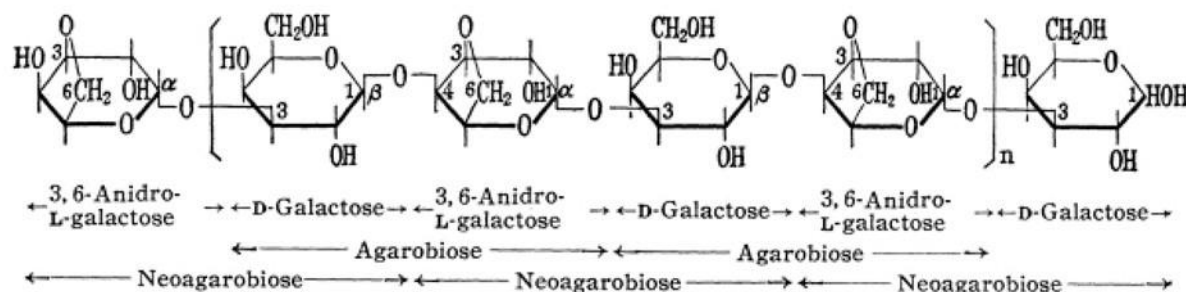
Fonte: Armisén e Galatas (1987) *apud* McHugh (2003) (adaptado)

2.3.3 Propriedades físico-químicas

A estrutura química da agarose, e a base da agarpectina, é baseada na repetição de β -D-galactose e 3,6-anidro- α -L-galactose (DUCKWORTH; YAPHE, 1971). A Figura 4 mostra a

estrutura molecular desta sequência de repetições. A agarose, com fórmula molecular $[C_{12}H_{14}O_5(OH)_4]_n$, é o constituinte majoritário do ágar-ágar e possui carga neutra, sendo esta a substância responsável pelo efeito gelificante do produto (ARAKI, 1956). As moléculas de agarose geralmente possuem massa molar excedendo 100 kDa e frequentemente ultrapassam os 150 kDa com teor de sulfatos menor que 0,15 %. As cadeias de agaropectina, no entanto possuem massa molecular de cerca de 14 kDa, até o máximo de 20 kDa, nas quais, o teor de sulfato se encontra em torno de 5 a 8 %. Os teores de agarose e agaropectina contidos no ágar-ágar comercial variam de acordo com a espécie de alga utilizada como matéria-prima e com o processo de produção escolhido (ARMISÉN; GALATAS, 2009).

Figura 4 – Estrutura da agarose

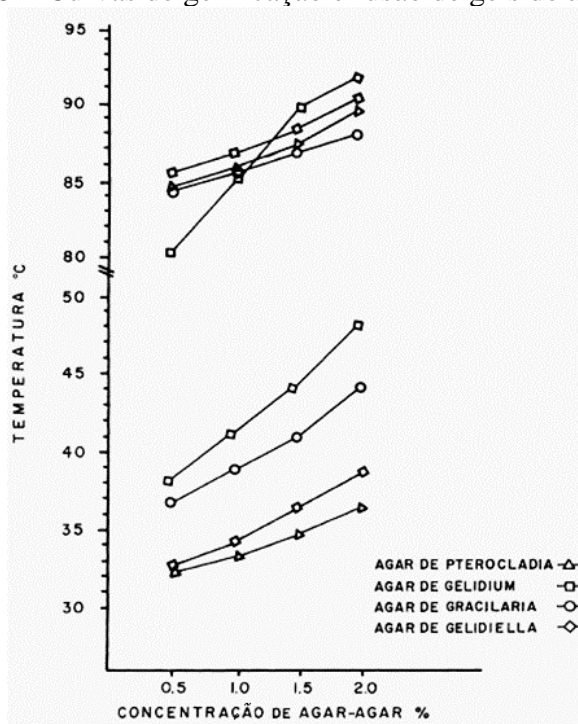


Fonte: Araki (1956) (adaptado)

A propriedade de maior interesse do ágar-ágar é sua capacidade de gelificação (ARMISÉN; GALATAS, 2009). Os géis formados por ágar-ágar são tipicamente rígidos, com alta turbidez e pré-dispostos ao fenômeno de sinerese. O efeito de sinerese ocorre quando um gel expulsa parte da água de sua composição espontaneamente (ARNOTT et al., 1974).

O processo de gelificação ocorre devido às ligações de hidrogênio formadas entre as cadeias lineares de galactose. Essas ligações garantem ao produto uma reversibilidade entre gelificação e fusão, fenômenos que ocorrem com, normalmente, 45 °C de diferença, sendo que a gelificação costuma ocorrer em torno de 38 °C e a fusão em torno de 85 °C (ARMISÉN; GALATAS, 2009). A Figura 5 mostra curvas de gelificação e fusão de géis de ágar-ágar em função da espécie de alga utilizada como matéria prima e da concentração de ágar-ágar em solução.

Figura 5 – Curvas de gelificação e fusão de géis de ágar-ágar



Fonte: Armisén (1992) (adaptado)

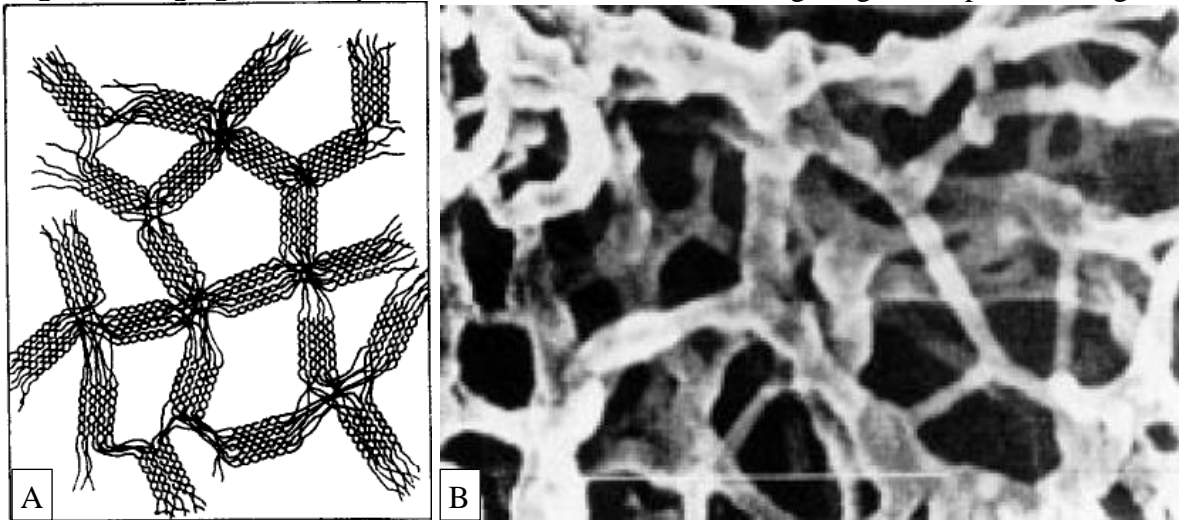
Dea et al. (1972) mostraram, por um ensaio espectrofotométrico, que o resfriamento de uma solução aquosa aquecida contendo agarose (provocando a gelificação) apresenta um amplo aumento sigmoidal na magnitude da rotação óptica negativa, efeito que corrobora a formação de arranjos em hélices. Quando reaquecido, o gel funde-se, fazendo com que a rotação óptica assumira outro caminho sigmoidal, retornando ao valor inicial, o que forma uma espécie de *loop* que explica a alta reversibilidade dos fenômenos fusão-gelificação dos géis de ágar-ágar (ARNOTT et al., 1974).

O comportamento observado nesses ensaios espectroscópicos demonstra que a estrutura de gel é mantida pela formação de *cross-links*, ou “zonas de junção” que envolvem ligações cooperativas não covalentes entre as moléculas em posições ordenadas (ARNOTT et al., 1974).

As ligações intermoleculares que ocorrem entre as cadeias dos constituintes do ágar-ágar, com o resfriamento e conseqüente gelificação da solução, proporcionam a formação de estruturas de dupla hélice paralelas. As cadeias formadoras da dupla hélice se relacionam por uma distância de translação ao longo do eixo da hélice de 0,95 nm, formando uma cavidade no interior da hélice com diâmetro de 0,45 nm. As cavidades da dupla hélice são então preenchidas por moléculas de água, através de ligações de hidrogênio, o que aumenta a estabilidade da estrutura helicoidal. Essas estruturas de dupla hélice formam, uma com as outras, *cross-links*,

agregando-se umas com as outras formando redes de duplas hélices ligadas, garantindo, então, a solidificação do gel, como mostrado na Figura 6 A (ARNOTT et al, 1974). A Figura 6 B mostra uma microfotografia de escaneamento eletrônico de um gel a ágar-ágar com concentração de 2 % (m/m).

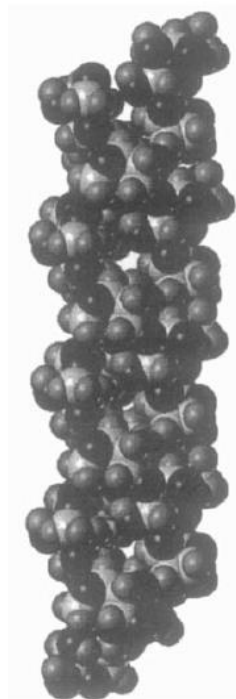
Figura 6 – Agregado de duplas-hélices dos constituintes do ágar-ágar e respectiva imagem



Fonte: Arnott et al. (1974); Medin (1995) *apud* Armisén e Galatas (2009)

Schafer e Stevens (1995) reforçaram o conceito proposto por Arnott et al (1974) através de simulações numéricas, postulando, então, que o modelo de dupla-hélice proposto e algumas outras variações no ângulo de ligação entre as cadeias postulados por Jimenez-Barbero et al. (1989) se apresentam energeticamente estáveis. A Figura 7 mostra a estrutura de esferas sólidas produzidas por Schafer e Stevens (1995). Essa reafirmação reforça ainda a possibilidade da existência de moléculas de água nos espaços entre as hélices, o que promove os efeitos de estabilidade descritos anteriormente.

Figura 7 – Estrutura de esferas da dupla-hélice da agarose



Fonte: Jimenez-Barbero (1989) *apud* Schafer e Stevens (1995)

2.3.4 Aplicações do ágar-ágar

A principal aplicação do ágar-ágar é na indústria alimentícia e no setor de gastronomia. A utilização do ágar-ágar nesse meio é garantida pela *Codex Alimentarius*, normatização padrão estabelecido pela FAO (*Food and Agriculture Organization of the United Nations*) e OMS (Organização mundial da saúde) para alimentos, além de ser classificado como GRAS (*Generally Recognized as Safe*) pela *Food and Drug Administration* (ARMISEN; GALATAS, 1987).

O ágar-ágar é utilizado como espessante na produção de alimentos, portanto, é empregado na manufatura de sorvetes, recheios de bolo, biscoitos, queijos processados, geleias e demais produtos. O ágar-ágar não possui sabor, portanto, pode ser agregado a alimentos de sabor suave, sem alterar seu gosto (ARMISEN; GALATAS, 2009). O produto seco contém em torno de 80 % (m/m de fibras), podendo ser aplicado como regulador intestinal (HERNÁNDEZ-CARMONA; FREILE-PELEGÍN; HERNÁNDEZ-GARIBAY, 2013). Cerca de 80 - 90 % do ágar-ágar produzido é destinado à produção alimentícia, sendo que, os outros 10 - 20 % restantes são destinados para culturas biológicas e outros fins (ARMISEN; GALATAS, 2009; McHUGH, 2003).

Como diferença, o ágar-ágar para cultura microbiológica é especialmente purificado para garantir que não haja agentes contaminantes que possam modificar o crescimento

bacteriológico. Nesse campo, o produto é utilizado como substrato para meios de cultura dos micro-organismos, ao qual são adicionados nutrientes e aditivos para o crescimento da espécie a ser dispersa no gel (McHUGH, 2003).

Outra finalidade, menos comum, é a aplicação em moldes, como moldes dentais, ou para esculturas e peças arqueológicas (ARMISEN; GALATAS, 2009). O ágar-ágar vem, ainda, sendo estudado como matéria prima para a produção de biopolímeros, apresentando resultados promissores para diversas aplicações, como será apresentado a seguir.

2.3.5 Polímeros à base de ágar-ágar

O desenvolvimento de polímeros utilizando o ágar-ágar como matéria prima tem ocorrido com o intuito de produzir materiais com propriedades que se aproximem às encontradas em polímeros de fonte sintética, como resistência mecânica e barreira à água.

2.3.5.1 Filmes com plastificante

Hernández et al. (2022) reportaram os resultados de uma avaliação das propriedades mecânicas à tração enquanto a concentração de ágar-ágar e de glicerina, utilizada como plastificante, eram variadas em relação ao volume de solução filmogênica. No trabalho, os autores utilizaram variações de concentração de ágar-ágar entre 0,33 - 8,00 % (v/v de água) e de glicerina entre 0,21 - 10,70 % (v/v de água).

A Tabela 1 apresenta as formulações utilizadas e as respectivas propriedades mecânicas. Os autores identificaram que o módulo de elasticidade e a resistência à tração possuem relação direta, portanto, de modo geral, o aumento da resistência está associado ao aumento do módulo de elasticidade. Outro fator observado é o aumento da ductilidade (demonstrado pelo alongamento na ruptura) com o aumento na concentração de plastificante e de ágar-ágar.

Tabela 1 – Propriedades mecânicas de filmes de ágar-ágar em função da composição

Concentração de Ágar-Ágar (% v/v de água)	Concentração de Glicerina (% v/v de água)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento na ruptura (%)	Resistência à Tração (MPa)
0,5	0,31	0,57 ± 0,08	30,71 ± 0,74	4,70 ± 0,28
0,5	0,63	0,23 ± 0,07	31,92 ± 3,40	2,37 ± 0,35
1	0,31	6,56 ± 0,64	21,29 ± 1,96	22,69 ± 1,47
1	0,63	1,35 ± 0,30	32,96 ± 2,91	8,76 ± 1,43
2	1,25	1,54 ± 0,12	41,4 ± 1,96	10,74 ± 0,79
2	1,88	0,33 ± 0,05	44,59 ± 0,84	4,45 ± 0,10
3	1,25	0,74 ± 0,35	39,72 ± 3,85	6,69 ± 0,68
3	1,88	1,50 ± 0,16	42,07 ± 1,88	11,48 ± 0,45
4	5,35	0,18 ± 0,24	41,78 ± 11,81	2,94 ± 0,88
4	10,7	0,08 ± 0,03	115,80 ± 12,75	2,71 ± 0,45
8	5,35	0,23 ± 0,00	42,51 ± 5,10	4,50 ± 0,38
8	10,7	0,83 ± 0,25	54,36 ± 1,75	9,74 ± 0,69

Obs.: Média dos valores ± desvio padrão

Fonte: Hernández et al. (2022) (adaptado)

A partir dos resultados obtidos, Hernández et al. (2022) compararam as propriedades mecânicas dos filmes com outros materiais de fonte sintética. Nesta comparação, o módulo de elasticidade dos filmes de ágar-ágar possui magnitude comparada apenas ao HEC (hidroxietil celulose). Entretanto, a resistência a tração e o alongamento na ruptura equiparam-se com polímeros como a acrilonitrila butadieno estireno (ABS), termoplástico de amido (TPS) e polipropileno (PP).

Essa similaridade com alguns polímeros possibilita a utilização dos filmes de ágar-ágar em embalagens para alimentos (uso comum do PP), embalagens para brinquedos e cosméticos (uso comum do ABS) e em sacolas plásticas (uso do TPS). Entretanto, há a necessidade de outras caracterizações para determinar propriedades térmicas, reológicas e higroscópicas para o uso mais assertivo deste polímero (HERNÁNDEZ et al., 2022).

ARHAM et al. (2016) avaliaram, além de propriedades mecânicas, a solubilidade do filme produzido em função da concentração de ágar-ágar e do plastificante glicerol. As propriedades obtidas são mostradas na Tabela 2. Observa-se que o aumento na concentração de ágar-ágar proporciona redução na solubilidade, aumento da resistência à tração e aumento do alongamento na ruptura e que o aumento na concentração de glicerol causa aumento da solubilidade e diminuição da resistência à tração.

Tabela 2 – Propriedades mecânicas e solubilidade de filmes de ágar-ágar

Concentração de ágar-ágar (% m/v)	Concentração de glicerol (% m/m)	Espessura (μm)	Solubilidade (%)	Resistência à tração (MPa)	Alongamento na ruptura (%)
1	5	$31,2 \pm 0,7$	$68,1 \pm 4,8$	$19,8 \pm 6,2$	$16,33 \pm 2,1$
	10	$34,4 \pm 2,4$	$49,9 \pm 4,7$	$21,0 \pm 6,8$	$14,33 \pm 3,8$
	15	$39,1 \pm 1,5$	$75,3 \pm 8,8$	$20,2 \pm 8,0$	$15,33 \pm 3,5$
2	5	$47,5 \pm 1,5$	$59,6 \pm 5,1$	$35,3 \pm 2,3$	$23,33 \pm 2,5$
	10	$46,9 \pm 1,9$	$62,1 \pm 8,5$	$30,5 \pm 2,3$	$21,67 \pm 2,5$
	15	$47,9 \pm 2,7$	$69,3 \pm 4,0$	$25,3 \pm 4,9$	$22,67 \pm 2,1$
3	5	$57,0 \pm 6,3$	$49,9 \pm 1,0$	$33,9 \pm 4,6$	$24,83 \pm 2,3$
	10	$64,0 \pm 3,2$	$53,8 \pm 2,1$	$32,3 \pm 5,8$	$31,78 \pm 4,1$
	15	$69,6 \pm 2,3$	$58,5 \pm 3,3$	$25,2 \pm 5,5$	$26,67 \pm 1,5$

Obs.: Média dos valores \pm desvio padrão

Fonte: ARHAM et al. (2016)

Pozharitskaya et al. (2017) realizaram um estudo para verificar a influência do tipo de plastificante utilizado na formulação do polímero na absorção de umidade e nas propriedades mecânicas. Na pesquisa, foram utilizados quatro plastificantes: glicerol, sorbitol, ácido cítrico e citrato de sódio. Os autores concluíram que filmes plastificados com glicerol tendem a absorver mais umidade do ambiente. Em relação às propriedades mecânicas, notou-se que o aumento da concentração de glicerol (até um limite de 5 % m/m) e citrato de sódio aumenta a resistência do material, enquanto, a adição de ácido cítrico reduz a resistência à tração do filme.

2.3.5.2 Filmes com reticulante

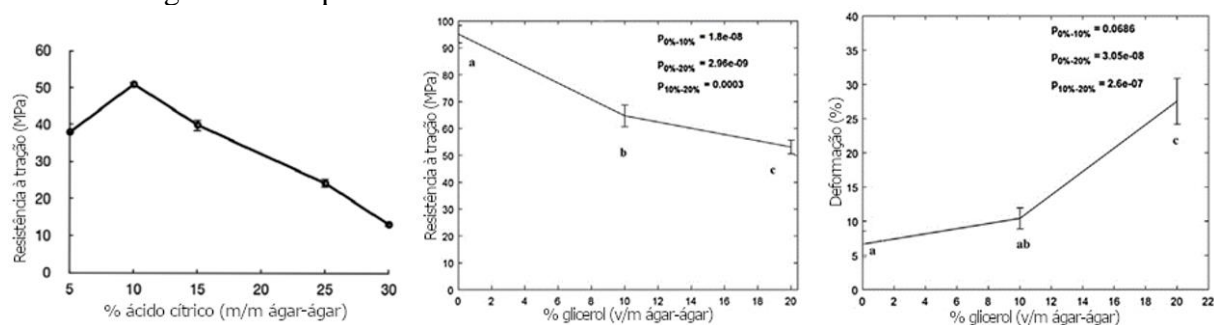
Além do uso de plastificante para os fins descritos anteriormente, agentes reticulantes tem sido utilizado com o intuito de melhorar algumas propriedades dos filmes de ágar-ágar.

Awadhiya, Kumar e Verma (2016) reportaram os efeitos da aplicação de ácido cítrico (como agente reticulante) e de hipofosfito de sódio (como catalisador) em filmes de agarose com glicerol (plastificante). A produção do biofilme foi feita com 4 % (m/m) de agarose, a partir da qual, os pesquisadores realizaram estudos para determinar os efeitos da concentração de reticulante, da concentração de plastificante, do catalisador, do tempo e da temperatura de reticulação. A solução filmogênica foi produzida por aquecimento em forno micro-ondas e o reticulante e catalisador foram adicionados à solução após resfriamento da mesma até 60 °C, que, após isso, seguia para secagem em dessecador à vácuo por cinco dias. O processo de reticulação era realizado aquecendo o filme em estufa após o mesmo estar seco.

Os resultados obtidos por Awadhiya, Kumar e Verma (2016) mostraram que a reticulação ocorreu por reações de esterificação entre o polímero e o reticulante, através de

análise de infravermelho por transformada de Fourier. A partir disto, os autores determinaram os parâmetros ideais da reticulação com base na resistência a tração do filme obtido. A temperatura ideal obtida foi de 110 °C e o tempo de reticulação foi de 15 min, a partir do qual, os autores supõe que reações de hidrólise tenham se sobressaído às reações de esterificação causando redução da resistência do polímero. A concentração ideal de ácido cítrico foi de 10 % (m/m de agarose) com hipofosfito de sódio em concentração de 50 % (m/m de ácido cítrico). A resistência à tração máxima obtida com esse conjunto de parâmetros foi de 52,7 MPa, enquanto, sem reticulação, os filmes apresentaram resistência de cerca de 25 MPa. Alguns resultados são expressos graficamente pela Figura 8.

Figura 8 – Propriedades mecânicas de filmes reticulados com ácido cítrico



Fonte: Awadhiya; Kumar; Verma (2016)

Quanto ao uso do catalisador, Awadhiya, Kumar e Verma (2016) relatam que a substância é capaz de melhorar a reação de reticulação, melhorando as propriedades mecânicas do filme. O aumento da concentração de glicerol diminui a resistência a tração, mas aumenta a deformação na ruptura do polímero. A reticulação dos filmes teve influência ainda sobre a absorção de água, enquanto em filmes não reticulados a absorção foi de até 700 %, em filmes reticulados o resultado foi reduzido para cerca de 80 %. Além disso, a taxa de degradação térmica de filmes reticulados foi menor do que aquela observada em filmes não reticulados.

2.3.5.3 Blendas

Alguns polissacarídeos e proteínas tem sido adicionados a polímeros à base de ágar-ágar para a formação de blendas. O amido, extraído de fontes como batata e mandioca, quando adicionado a filmes de ágar-ágar diminui a permeabilidade ao vapor de água e melhora propriedades de resistência à água. Por outro lado, a adição de amido reduz a resistência mecânica dos filmes (WU et al., 2009; PHAN THE et al., 2009).

Outro estudo mostrou que a quitosana aumentou a resistência à tração quando empregada em blendas com ágar-ágar em até 45 %. Entretanto, o filme tornou-se, aproximadamente, 30 % mais permeável ao vapor de água (CAO et al., 2018).

Um exemplo de blenda com proteína é apresentado por Uranga et al. (2020) através do estudo de uma blenda de ágar-ágar com gelatina extraída de peixes reticulada com ácido cítrico, pelo qual observou-se aumento na barreira à luz UV.

2.4 CONSIDERAÇÕES FINAIS DA REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Levando em consideração as possíveis substâncias a serem aplicadas e as consequentes reações químicas ou efeitos derivados de sua incorporação, além dos diferentes processos de produção de filmes poliméricos, o ágar-ágar apresenta potencial para exploração de sua aplicação na produção de polímeros destinados à confecção de embalagens.

Devido ao seu apelo ambiental, por ser proveniente de uma fonte biológica vegetal, associada a crescente busca por polímeros sustentáveis, o ágar-ágar mostra vantagens sobre os demais polímeros sintéticos, do ponto de vista ambiental.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Para a produção dos biopolímeros foram utilizados os seguintes materiais.

- a) Ágar-ágar comercial (grau alimentício) (Agargel, lote: 221207DTD1, Brasil).
Detalhes sobre a matéria prima, disponibilizados pelo fornecedor, podem ser encontrados em Anexo A, Anexo B e Anexo C;
- b) glicerol P.A. (Vetec, lote: 1102779, Brasil);
- c) água deionizada;
- d) Solução de glutaraldeído 50 % (m/m) P.A. (Dinâmica, lote: 72029, Brasil).

3.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

O ágar-ágar comercial (grau alimentício) utilizado na produção dos biopolímeros foi analisado com a finalidade de caracterizar a matéria-prima e comparar as propriedades do material base com os filmes produzidos. As técnicas empregadas na caracterização do ágar-ágar comercial estão descritas a seguir.

3.2.1 Determinação do teor de umidade

Para determinação do teor de umidade do ágar-ágar comercial, 5 g da substância foram secas em estufa (DeLeo, modelo A6SEDT, Brasil) a 105 °C até massa constante e mantidas em dessecador com sílica gel até atingir a temperatura ambiente. As medições de massa foram feitas em balança analítica (Ohaus, modelo AS200, Estados Unidos). O ensaio foi realizado em triplicata e o teor de umidade foi determinado pela Equação 1.

$$\text{Teor de umidade} = \frac{m_{umida} - m_{seca}}{m_{umida}} \cdot 100 \quad (1)$$

Na qual, “m” são as medidas de massa em gramas.

3.2.2 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A análise de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) foi realizada em triplicata utilizando espectrômetro (Thermo Scientific, modelo iS 10, Estados Unidos), com acessório de ATR (refletância total atenuada), seguindo método semelhante ao

utilizado por Scopel et al. (2020). Foram utilizadas 32 varreduras com resolução de $0,5\text{ cm}^{-1}$ na faixa de número de onda de $525\text{ a }4000\text{ cm}^{-1}$. Para evitar o efeito de sobreposição da banda de OH^- causado pela presença de moléculas de água, o material foi armazenado em dessecador por um período superior a sete dias.

3.2.3 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica foi realizada, com base no método proposto por Ouyang et al. (2018), em instrumento de análise térmica simultânea (Shimadzu, modelo TGA-50, Japão), com alíquotas de 10 mg do ágar-ágar previamente secas em dessecador por, pelo menos, sete dias. Foi empregada taxa de aquecimento de $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ em atmosfera de nitrogênio ($50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$) de 25 a $610\text{ }^\circ\text{C}$. A temperatura final do ensaio foi determinada por limitações do equipamento utilizado.

Os dados foram organizados utilizando o software OriginPro versão 8.5, pelo qual, foram construídos os termogramas de perda de massa relativa (TG), e de termogravimetria diferencial (DTG), calculando-se a derivada de primeira ordem da curva de perda de massa em função da temperatura.

3.3 PRODUÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Os filmes poliméricos foram produzidos a partir da adaptação dos métodos utilizados por Scopel et al. (2020), Awadhiya; Kumar; Verma (2016) e Hernández et al. (2022).

Para a formação de uma solução filmogênica, em um béquer, mediu-se a massa do ágar-ágar, do glicerol e do glutaraldeído (quando inserido) utilizando balança analítica (Marte, modelo AD500, Brasil). Em seguida, adicionou-se água deionizada, medida com uma proveta.

A quantidade de solução produzida para todos os filmes foi de 520 g, da qual, 1,5 % (m/m) era constituída por ágar-ágar (7,80 g) e a concentração de glicerol era de 50 % (m/m ágar-ágar) (3,90 g). A escolha das concentrações de ágar-ágar, de glicerol e de glutaraldeído é explicada no Capítulo 4.1. Com o intuito de estudar o efeito de diferentes concentrações de glutaraldeído na composição dos filmes, adicionou-se diferentes alíquotas deste reagente, produzindo, então, quatro formulações, conforme descrito na Tabela 3.

Tabela 3 – Concentração de aditivos dos filmes

Identificação	Glutaraldeído (50 %)	
	m (g)	C (% m/m ágar-ágar)
AGG0	0,00	0,0
AGG5	0,78	5,0
AGG10	1,56	10,0
AGG15	2,34	15,0

Obs.: na identificação das formulações, “A” simboliza “ágar-ágar”, o primeiro “G” simboliza “glicerol” e o segundo “G” simboliza “glutaraldeído”, seguido de sua concentração em % (m/m ágar-ágar)

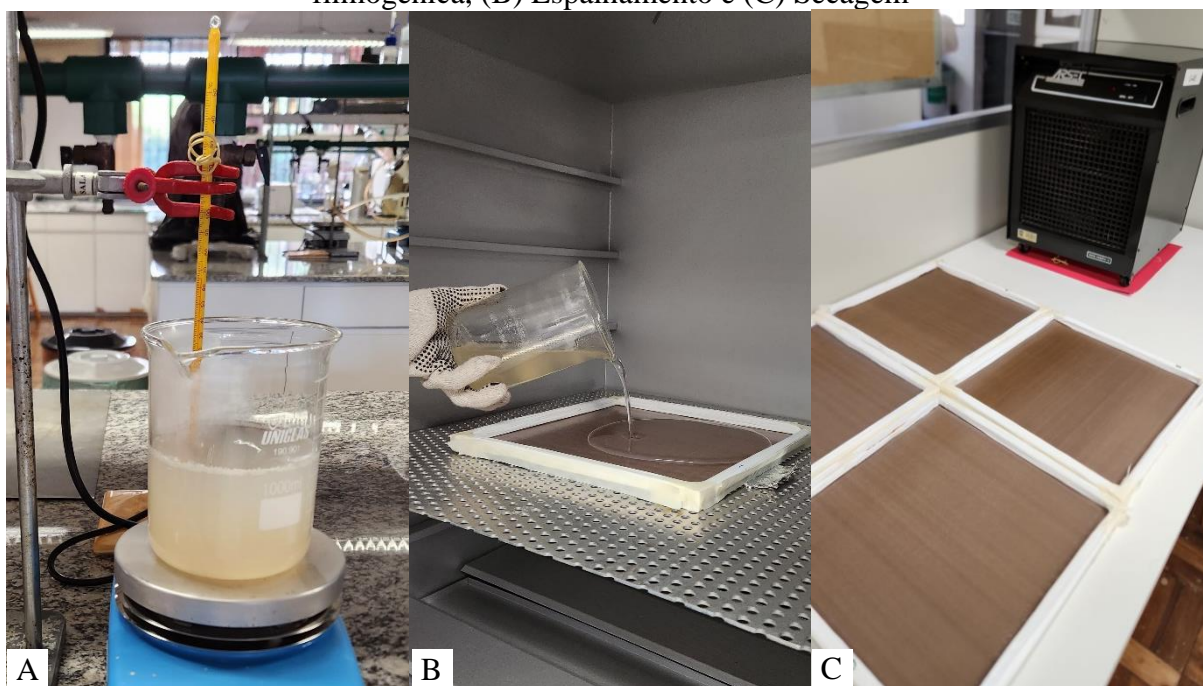
Fonte: O Autor

A mistura foi então aquecida em chapa de aquecimento (Velp, modelo ARE, Itália) sob agitação magnética, até que atingisse 80 °C, medida por um termômetro (Incoterm, Brasil). A partir desse momento, iniciou-se a contagem do período de 10 min, durante o qual, a temperatura foi mantida entre 80 e 87 °C.

Após essa etapa, a solução filmogênica foi imediatamente espalhada sobre placa de vidro revestida com teflon com área de, aproximadamente, 784 cm² (28 cm x 28 cm). A placa continha contenções nas laterais, também revestidas com teflon e estava nivelada. Para evitar a gelificação prematura da solução, a placa de vidro havia sido previamente aquecida em estufa a 85 °C e então, ainda com a placa dentro da estufa, a solução foi despejada no centro da mesma. Após isso a estufa foi desligada e a placa com a solução mantida dentro do equipamento (com a porta aberta) até que atingisse a temperatura ambiente e, conseqüentemente, ocorresse gelificação da solução.

Após a gelificação, a placa com o gel foi transferida para ambiente com temperatura e umidade relativa do ar controladas em 23±2 °C e 50±10 % por ar-condicionado e desumidificador. O gel foi mantido nessas condições por 72 h, até a sua secagem completa. A Figura 9 ilustra as etapas do processo.

Figura 9 – Processo de produção dos filmes poliméricos: (A) formação da solução filmogênica, (B) Espalhamento e (C) Secagem



Fonte: o Autor

Após finalizadas as etapas de produção, o filme foi desmoldado da placa e mantido em caixa com solução saturada de nitrato de magnésio para o controle da umidade em $50 \pm 5\%$ e em temperatura de $15 - 25\text{ }^{\circ}\text{C}$. Essa condição foi mantida pois, de acordo com a norma ASTM D618-21, a umidade relativa de 50% é considerada condição padrão de laboratório, sendo, além disso, pré-requisito para a realização de alguns dos ensaios. Ademais, nessas condições os filmes apresentaram estabilidade, não sendo observadas alterações geométricas ou proliferação de agentes decompositores (fungos e bolores).

Cada formulação do filme foi produzida em triplicata, sendo que as produções foram feitas em três dias e, em cada dia, um filme de cada formulação foi produzido.

3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Para determinar as propriedades físico-químicas dos filmes produzidos, as seguintes técnicas analíticas foram empregadas.

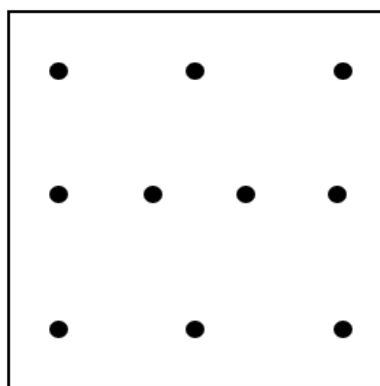
Devido às limitações operacionais, optou-se por determinar as propriedades de dois filmes, sendo um deles o filme com glutaraldeído que apresentasse menor solubilidade e o outro o filme controle (sem glutaraldeído). Como alternativa, caso não houvesse diferença significativa entre os filmes no ensaio de solubilidade, a escolha partiria dos resultados do

ensaio de absorção de água. Com isso, seria possível caracterizar os filmes de ágar-ágar e, avaliar as modificações causadas pela adição do reticulante.

3.4.1 Determinação da espessura

A espessura do filme polimérico foi determinada por medição com medidor de camada de revestimentos secos (BYK, modelo Byko-test 4500, Estados Unidos). Em cada filme, dez medições foram realizadas, distribuídas conforme pontos indicados na Figura 10 e, a partir das medições, calculou-se a média.

Figura 10 – Distribuição dos pontos de medição de espessura



Fonte: o Autor

3.4.2 Determinação da solubilidade

Para o ensaio de solubilidade, foi utilizado o método sugerido por Scopel et al. (2020) com adaptação na temperatura. Três corpos de prova de cada filme produzido, com 20 mm x 20 mm foram mantidos em dessecador com sílica gel por sete dias para determinação de sua massa inicial. Após isso, os corpos de prova foram colocados em recipientes plásticos, juntamente com 70 mL de água deionizada e então agitados em shaker de agitação orbital (Marconi, modelo MA 832, Brasil) a 90 rpm por 24 h em temperatura de 25 ± 2 °C. Os corpos de prova foram, então, retirados da água e mantidos em dessecador por sete dias para determinação de sua massa final. As medições de massa foram feitas em balança analítica (Shimadzu, modelo AUY220, Filipinas). A solubilidade foi determinada pela Equação 2.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{m_{\text{inicial}} - m_{\text{final}}}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (2)$$

3.4.3 Absorção de água

Para determinação do teor de absorção de água do filme, adaptou-se o método de Awadhiya, Kumar e Verma (2016). Utilizou-se três corpos de prova extraídos de cada filme produzido, com dimensões de 20 mm x 20 mm. Os corpos de prova foram acondicionados em dessecador por 72 h, em seguida, tiveram sua massa inicial determinada em balança analítica (Shimadzu, modelo AUY220, Filipinas). Em recipientes, adicionou-se os corpos de prova, juntamente com, aproximadamente, 100 mL de água deionizada. Após 2,5 h, retirou-se os corpos de prova da imersão, secou-se levemente a sua superfície com papel absorvente e mediu-se sua massa final. A absorção de água foi determinada pela Equação 3.

$$\text{Absorção de água (\%)} = \frac{m_{\text{final}} - m_{\text{inicial}}}{m_{\text{inicial}}} \cdot 100 \quad (3)$$

Na qual, “m” são as medidas de massa em gramas.

3.4.4 Ângulo de contato

Para determinação do ângulo de contato, conduziu-se o método da gota séssil, adaptando-se o método de Cao et al. (2018). Com o auxílio de uma seringa, uma microgota de água deionizada foi gotejada sobre a superfície do filme. Então, uma imagem foi capturada imediatamente após a gota ser pingada sobre o filme com câmera digital de alto foco (Panasonic, modelo Lumix DMC-FZ40, Japão). A Figura 11 ilustra a realização do ensaio.

Figura 11 – Deposição de microgotas sobre o filme no método da gota séssil



Fonte: o Autor

A medição do ângulo de contato foi feita utilizando o software Surftens (OEG GmbH). O ensaio foi realizado em temperatura de 23 ± 3 °C e umidade relativa de 50 ± 5 %, utilizando-se três microgotas em um corpo de prova de cada filme das formulações selecionadas. Cada microgota foi medida três vezes.

3.4.5 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A análise de microscopia óptica foi realizada em microscópio óptico de luz refletida (Olympus, modelo BX53M, Japão), utilizando lentes objetivas de 5, 10 e 20 vezes, que resultam em magnificações de 50, 100 e 200 vezes, utilizando recurso de imagem focada estendida (EFI). Realizou-se esta análise em um corpo de prova retirado de cada filme das formulações selecionadas (totalizando 3 análises de cada formulação), avaliando-se a superfície que, durante a secagem do filme, ficou exposta ao ambiente.

A microscopia eletrônica de varredura (MEV) foi realizada em microscópio (Tescan, modelo MIRA 3 LMU, República Tcheca) utilizando aceleração de 10 kV e captura de elétrons secundários e de elétrons retroespalhados. Foram realizadas análises da superfície, com magnificações de 250, 1000, 2000, 5000 e 10000 vezes, e da seção transversal, com magnificações de 250, 1000, 2000 e 5000 vezes, para a qual, os corpos de prova foram resfriados em nitrogênio líquido, fraturados em seguida e revestidos com ouro.

O ensaio de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS) foi realizado com acessório (Oxford Instruments, modelo X-max, Reino Unido) acoplado ao microscópio eletrônico de varredura.

Utilizou-se duas técnicas para microscopia pois elas se complementam de forma que é possível observar a superfície do filme em baixas magnificações em microscopia óptica e é possível atingir maiores ampliações com microscopia eletrônica de varredura, além de ser possível a análise da seção transversal.

3.4.6 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR)

Os filmes foram analisados conforme descrito em 3.2.2. Realizou-se uma análise em cada filme produzido com as formulações selecionadas.

3.4.7 Ensaio de tração

O ensaio de tração foi conduzido conforme norma ASTM D882-18 para determinação das seguintes propriedades mecânicas:

- a) resistência à tração;
- b) módulo de elasticidade;
- c) alongamento na ruptura.

Para isso, foram utilizados corpos de prova retangulares de 120 mm x 20 mm, com comprimento extensométrico de 50 mm. A espessura do corpo de prova foi medida com micrômetro (Mitutoyo, modelo MDC Lite 293-821-30, Japão) e a largura foi medida com paquímetro (Mitutoyo, modelo CD-8”C, Japão).

Os corpos de prova foram armazenados em ambiente com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 10 % por 48 h antes da realização do ensaio. As mesmas condições ambientais foram mantidas durante a realização do ensaio. Os corpos de prova foram tracionados à velocidade de $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$, em máquina universal de ensaios (EMIC, modelo DL3000, Brasil) equipada com célula de carga para medição da força (capacidade de 20 kgf) e transdutor de deslocamento. A Figura 12 ilustra a realização do ensaio de tração.

Figura 12 – Filme sendo tracionado, afixado nas garras da máquina universal de ensaios



Fonte: o Autor

Os dados de força e deslocamento obtidos durante o ensaio foram processados pelo software Tesq, sendo determinadas as propriedades de resistência à tração e alongamento na ruptura, enquanto o módulo de elasticidade foi determinado utilizando-se o software OriginPro, versão 8.5. O ensaio foi realizado em cinco corpos de prova de cada filme das formulações selecionadas.

3.4.8 Determinação da Cor

A cor dos filmes poliméricos foi determinada em três corpos de prova extraídos de cada filme produzido com as formulações selecionadas, com dimensão de 15 mm x 100 mm utilizando espectrofotômetro (Konica Minolta, modelo CM-2500d, Japão), e posicionamento do filme sobre padrão branco com componentes espectrais $L = 99,38$, $a = -0,10$, e , $b = -0,01$. Foi utilizado o espaço de cor CIELab, iluminante D65, UV100%, e geometria 8di, através dos quais, foram quantificadas as características L (referente à luminosidade da cor, ou seja, eixo preto/branco), a (eixo verde/vermelho) e, b (eixo azul/amarelo). A diferença de cor entre filmes, expressa por ΔE foi calculada pela Equação 4 (URANGA et al., 2020).

$$\Delta E = \sqrt{\Delta L^2 + \Delta a^2 + \Delta b^2} \quad (4)$$

Na qual, ΔL , Δa e Δb são a diferença entre os valores dos eixos de cor obtidos para um filme e para o outro.

Além disso, com as mesmas condições, foi obtido o espectro de refletância em função do comprimento de onda, com resolução de 10 nm, na faixa de 360 - 740 nm. A medição foi feita sobre a superfície exposta ao ambiente durante a secagem do filme.

3.4.9 Espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Para a obtenção dos espectros de absorvância no Ultravioleta-Visível (UV-Vis), foi utilizado um espectrofotômetro (Beckman, modelo DU 530, Estados Unidos) analisando-se o material na faixa de 200 - 800 nm, com resolução de 2 nm. Neste equipamento, afixou-se o filme no suporte para cubetas, de forma que o feixe passasse, primeiramente, pela superfície exposta ao ambiente durante a secagem, e, depois, pelo meio do material. Realizou-se a análise em um corpo de prova extraído de cada filme produzido com as formulações selecionadas.

3.4.10 Exposição ao intemperismo acelerado

Os filmes poliméricos foram expostos ao intemperismo acelerado em equipamento (Q-LAB, modelo QUV, Estados Unidos) conforme ensaio descrito pelo ciclo 2 da norma ASTM G154-23, que consiste na intercalação dos seguintes ciclos:

- a) ciclo de UVB: 4 h de luz UVB com comprimento de onda de 310 nm e irradiância de $0,71 \text{ Wm}^{-2}\text{nm}^{-1}$ e temperatura de $60 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$
- b) ciclo de condensação: 4 h de condensação a temperatura de $50 \pm 3 \text{ }^\circ\text{C}$.

No equipamento, as amostras foram presas no suporte de amostras em apenas um dos lados, ficando livres do outro para que não houvesse tensionamento. O ensaio foi conduzido por período de 760 h (32 dias), até que houve a perda por quebra e deterioração de duas amostras, com análise visual em 24, 304 e 672 h, utilizando-se um corpo de prova de cada filme produzido com as formulações selecionadas.

3.4.11 Análise termogravimétrica (TGA)

A análise termogravimétrica dos filmes foi realizada conforme descrito em 3.2.3, realizando-se uma análise em cada filme produzido com as formulações AGG0 e AGG10.

3.5 ANÁLISE ESTATÍSTICA

Os dados quantitativos obtidos nos ensaios foram inicialmente analisados por teste de Grubbs com intervalo de confiança de 95 %, para verificação de outliers. Quando detectados, os resultados discrepantes foram desconsiderados. Para o teste de Grubbs, utilizou-se as informações de Andriotti (2005).

A diferença estatística entre médias foi determinada por análise de variância (ANOVA) e por teste de Tukey para análises com quatro amostras (AGG0, AGG5, AGG10 e AGG15) e por teste-t para análises com duas amostras (AGG0 e AGG10), ambos com intervalo de confiança de 95 %. As análises foram feitas utilizando o software OriginPro versão 8.5 e o detalhamento pode ser encontrado no Apêndice A.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

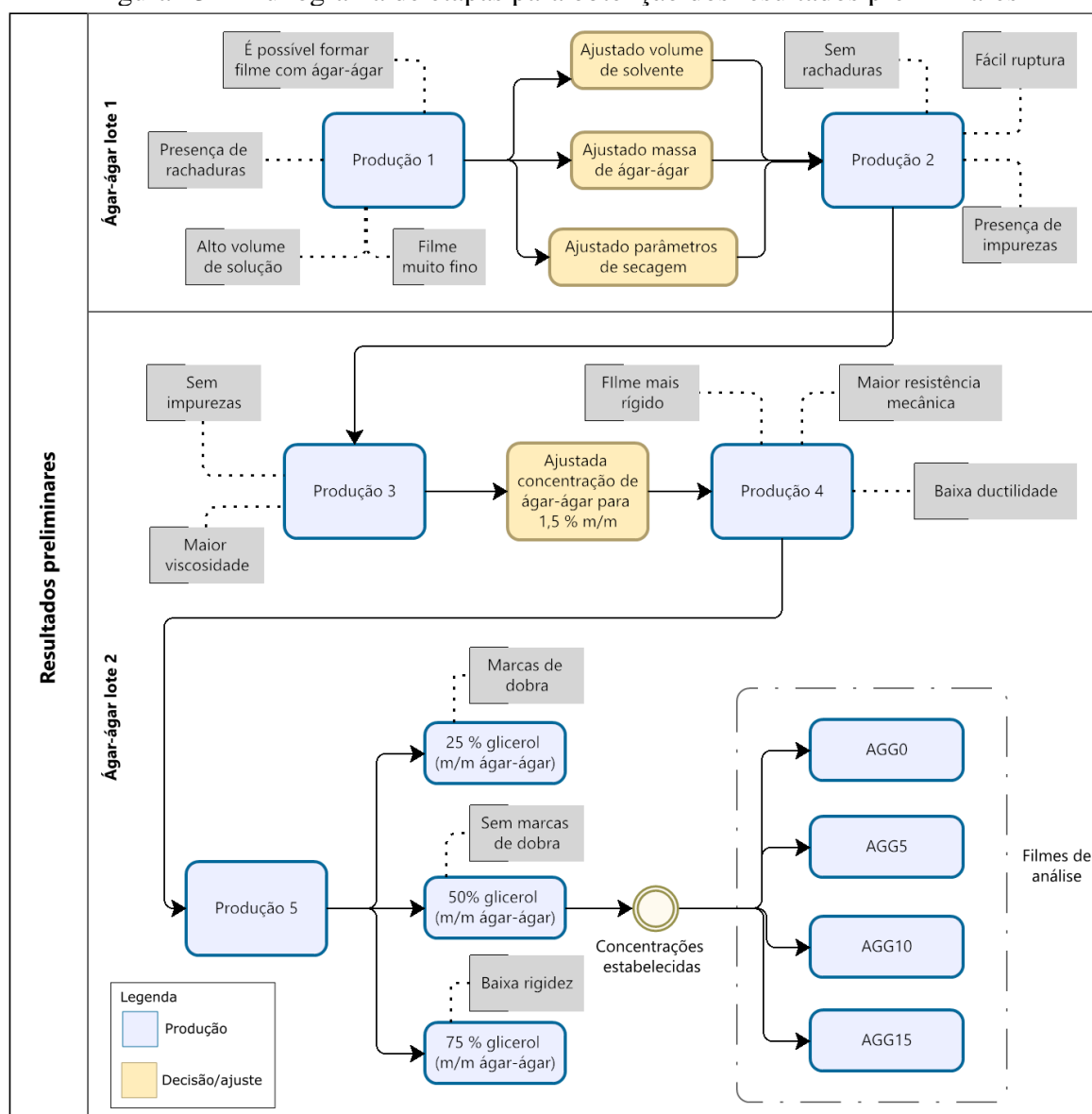
4.1 ENSAIOS PRELIMINARES

Com o objetivo de determinar as condições ideais do processo de produção dos filmes a base de ágar-ágar, conduziu-se alguns ensaios preliminares. O intuito dessas produções iniciais foi estudar o comportamento do ágar-ágar em solução, verificando, por exemplo, a viscosidade da solução filmogênica, a relação entre concentração, volume e espessura final do filme e tempos de solubilização e evaporação do solvente da solução filmogênica. Além disso, os primeiros filmes produzidos serviram de base para a determinação da concentração ideal de ágar-ágar e do plastificante glicerol, que, posteriormente, seria utilizada para a produção dos filmes com a formulação otimizada e que foram submetidos à caracterização detalhada.

Devido à indisponibilidade de dados detalhados presentes na literatura a respeito da produção de filmes a base de ágar-ágar e da falta de informação sobre como as matérias-primas disponíveis no mercado influenciariam no processo, algumas soluções com ágar-ágar e aditivos foram produzidas com o intuito de verificar se essa matéria-prima, primeiramente, formaria filmes poliméricos e, a partir disso, avaliar quais as características dos filmes obtidos e como a formulação poderia ser otimizada para que se obtivesse um filme com características semelhantes à de polímeros comerciais utilizados em embalagens.

De forma geral, o trabalho desenvolvido é apresentado pelo fluxograma da Figura 13, sendo que, cada etapa é descrita em detalhes a seguir.

Figura 13 – Fluxograma de etapas para obtenção dos resultados preliminares



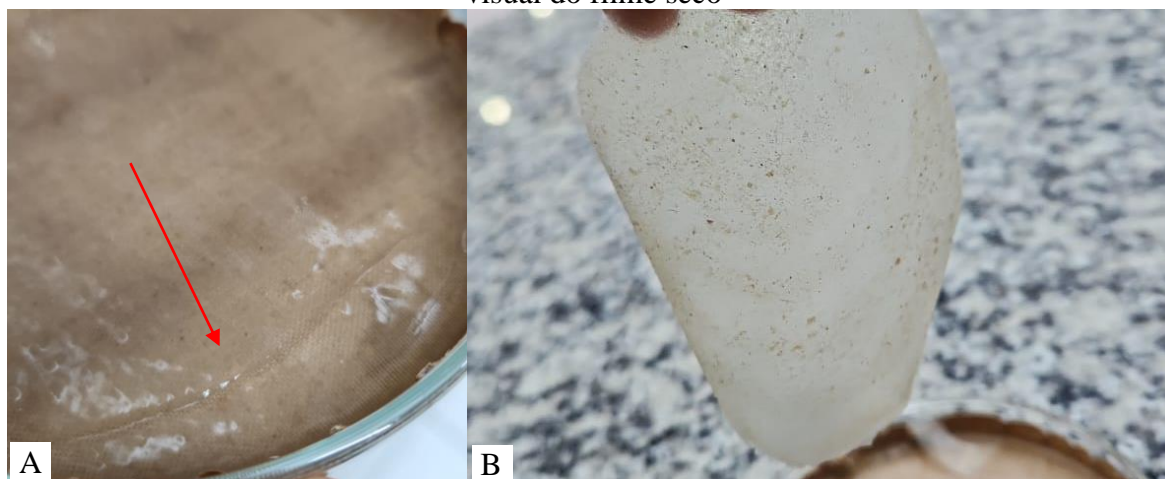
Fonte: o Autor

4.1.1 Escolha dos parâmetros de produção de solução filmogênica e de secagem

Iniciou-se a produção utilizando ágar-ágar adquirido a granel e de procedência desconhecida (denominado neste trabalho “Lote 1”). Com essa matéria-prima, formou-se uma solução filmogênica de concentração de 1 % (m/m) de ágar-ágar, que, de acordo com a literatura, seria a concentração otimizada para obtenção de um filme com maior resistência mecânica. A concentração de glicerol utilizada nesta situação foi de 10 % (m/m ágar-ágar), com base na concentração relatada por Arham et al. (2016). Devido ao volume da solução obtida, para a evaporação da água e consequente secagem do filme, utilizou-se estufa de secagem com ventilação em temperatura de 30 °C, uma vez que a espessura da solução ao ser espalhada sobre

placa de Petri foi de mais de 10 mm. O filme produzido por essa solução apresentou rachaduras durante o processo de secagem, fenômeno pode estar relacionado à evaporação do solvente muito acelerada pela convecção da estufa, à concentração de plastificante ser menor do que a ideal para que esse efeito não ocorresse ou à baixa qualidade da matéria-prima. O filme obtido apresentou espessura de, aproximadamente, 100 μm e um aspecto gelatinoso relacionado a baixa espessura e às propriedades mecânicas do filme, o que gerava ruptura no filme muito facilmente quando manuseado. Além disso, observou-se uma quantidade significativa de sujidades no filme, provenientes do próprio ágar-ágar, que induziam ainda mais a falha do filme quando tracionado, gerando pontos de baixa resistência. A Figura 14 apresenta as rachaduras durante o processo de secagem e o aspecto final do filme.

Figura 14 – Primeira produção de filmes: (A) rachaduras durante a secagem e (B) aspecto visual do filme seco



Fonte: o Autor

Com o intuito de contornar o problema de rachaduras, adotou-se o procedimento de secagem em temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 5 %, e, devido a essa condição tornar a secagem mais lenta, passou-se a utilizar concentração maior de ágar-ágar, aumentando-se para 2 % (m/m), diminuindo-se o volume do solvente e aumentando a massa de ágar-ágar, visando produzir um filme mais espesso para melhor manuseio durante a execução dos ensaios.

O filme produzido nessas condições não apresentou rachaduras e a espessura obtida foi de aproximadamente 150 μm (foi percebida dificuldade de determinar a espessura de forma exata devido a presença de sujidades provenientes do ágar-ágar). O aspecto visual do material produzido foi mais próximo ao de filmes poliméricos comerciais, exceto pela resistência mecânica, visto que, era possível romper o filme facilmente, tracionando com as mãos. A Figura 15 apresenta o filme produzido.

Figura 15 – Filme produzido com ajustes nos parâmetros de secagem e concentração



Fonte: o Autor

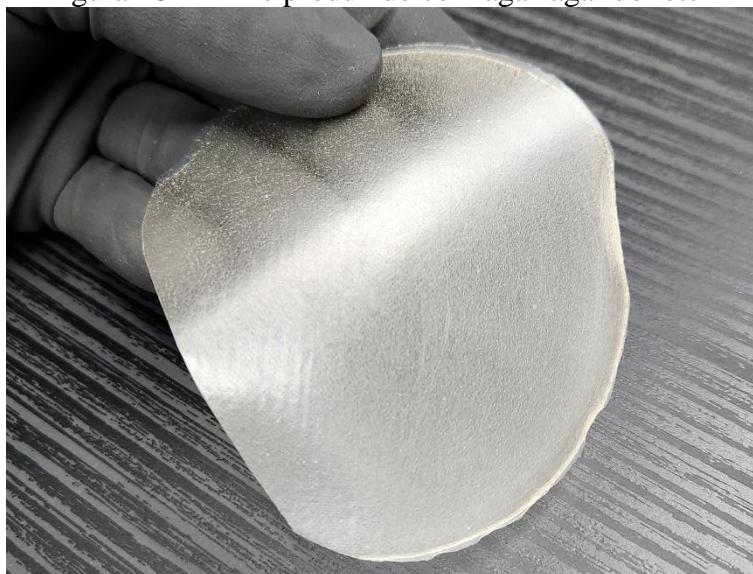
4.1.2 Escolha da matéria-prima e concentração otimizada

Para obter um produto de maior resistência e mitigar as dificuldades causadas pelas sujidades, adquiriu-se um ágar-ágar com rastreabilidade conhecida (Agargel Indústria e comércio Ltda, lote 221207STD1, chamado de “lote 2”).

Repetiu-se a produção com concentração de 2 % (m/m), e, observou-se que o produto era solubilizado completamente, não deixando partículas visíveis a olho nu. Devido à força de gel desta matéria-prima ser maior que a utilizada anteriormente, a solução filmogênica apresentou maior viscosidade (visualizada pelas características da solução filmogênica), impondo dificuldades no processo de espalhamento, visto que, ela não fluía ocupando toda a área da placa de Petri, como ocorria com as soluções produzidas com o ágar-ágar do lote 1.

Adotou-se, portanto, a concentração de 1,5 % de ágar-ágar, aumentando-se o volume de solvente, pois a massa de ágar-ágar que estava sendo utilizada produziria filmes com espessura adequada para a produção de uma embalagem. O filme obtido com ágar-ágar do lote 2 apresentou coloração mais clara (menos amarelada) e sem corpos estranhos, caracterizando o produto como de maior pureza em relação ao ágar-ágar do lote 1, conforme é mostrado pela Figura 16. A espessura do filme obtido foi entre 120 - 150 μm . Percebeu-se um aumento na rigidez do filme em relação ao filme produzido utilizando o ágar-ágar de melhor pureza, pois ao ser suspenso horizontalmente, o filme não se dobrava em relação a vertical como era observado nos filmes produzidos com o ágar-ágar do lote 1.

Figura 16 – Filme produzido com ágar-ágar do lote 2



Fonte: o Autor

Observou-se, também, que ao ser tracionado com as mãos, o filme feito com ágar-ágar do lote 2 apresentava maior resistência em comparação com os filmes produzidos com o ágar-ágar do lote 1, sendo necessária aplicação de maior esforço para causar a ruptura. No entanto, ao ser dobrado, o novo filme se mostrava menos resiliente, pois quando era dobrado em 180 °, o filme não voltava ao seu estado original, adquirindo marcas no local da dobra e até pontos de ruptura.

O efeito de aumento da resistência mecânica e, conseqüentemente, da rigidez foi atribuído a maior força de ligação entre as moléculas do ágar-ágar de maior pureza (lote 2), o que pode ser causado pela maior massa molecular das cadeias de agarose e agaropectina, o que também é corroborado pelo aumento da viscosidade da solução filmogênica e maior força de gel (que não sofria alterações sob efeito de vibração após ser espalhado sobre placa de Petri e gelificado) (SUZUKI; SAWAI; TAKADA, 2001), ou ainda, pela maior concentração real de ágar-ágar nos filmes produzidos com o lote 2, visto que, devido à presença de impureza, havia menor concentração de ágar-ágar nos filmes produzidos com ágar-ágar do lote 1. Além disso, o aumento na massa molecular das cadeias é responsável por reduzir a capacidade de movimentação das moléculas umas sobre as outras, deixando a estrutura do polímero mais rígida e diminuindo a tenacidade do material, o que explica as rupturas e marcas do filme quando dobrado.

4.1.3 Escolha da concentração dos aditivos

Para aumentar a ductilidade do polímero, realizou-se algumas produções com aumento na concentração de glicerol, mantendo as demais condições inalteradas. As concentrações de glicerol utilizadas foram de 25, 50 e 75 % (m/m de ágar-ágar).

O filme com 25 % de glicerol (m/m de ágar-ágar) apresentou maior ductilidade do que o de 10 % (m/m de ágar-ágar), não se rompendo quando dobrado. No entanto, o filme ainda ficava com marcas do local de dobra. O filme de 50 % de glicerol (m/m de ágar-ágar), também não se rompeu e a marca da dobra foi mais sutil do que a marca do filme de 25 % (m/m de ágar-ágar) de glicerol. O filme com concentração de 75 % (m/m de ágar-ágar) também não se rompeu e não apresentou marcas ao ser dobrado, porém, apresentou aspecto mais elástico, tendo sua rigidez consideravelmente reduzida.

Dessa forma, determinou-se que a concentração de ágar-ágar e de glicerol mais adequadas para os fins propostos entre as avaliadas seriam de 1,5 % (m/m) e 50 % (m/m ágar-ágar), respectivamente, bem como, a secagem deveria ser feita em ambiente com temperatura de 23 ± 2 °C e umidade relativa de 50 ± 10 %. Esta foi a formulação do filme considerada como controle para a produção dos filmes de análise.

As concentrações de glutaraldeído escolhidas para as formulações com reticulante tiveram como base o trabalho de Awadhiya, Kumar e Verma (2016), no qual os autores utilizaram o reticulante ácido cítrico nas concentrações de 5 %, 10 % e 15 % (m/m ágar-ágar).

Com as definições da concentração dos reagentes e dos parâmetros do processo de produção, seguiu-se para a fabricação dos filmes, em escala maior, para que fosse possível extrair os corpos de prova para os ensaios de caracterização das diferentes formulações produzidas.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DA MATÉRIA PRIMA

Os resultados apresentados nesse subcapítulo referem-se ao ágar-ágar do lote 2 (Agargel indústria e comércio Ltda, lote 221207STD1), o qual foi utilizado na produção dos filmes de análise e, portanto, servirão para comparação com os resultados obtidos para as propriedades dos filmes poliméricos. O ágar-ágar do lote 1 não foi caracterizado pois não foi utilizado na produção dos filmes de análise devido a seu menor desempenho nos ensaios preliminares.

4.2.1 Teor de umidade do ágar-ágar

O teor de umidade do ágar-ágar em pó obtido foi de $10,71 \pm 0,20$ % (m/m). A umidade presente no ágar-ágar é proveniente do processo de extração desta substância das algas.

Considerando, de forma simplificada, que o percentual restante ($90,33 \pm 0,16$ % (m/m)) trata-se somente de ágar-ágar, é possível recalculá-lo na solução filmogênica através do balanço de massa por componente expresso pelas Equações 6 (que é deduzido do balanço de massa global da Equação 5), de glicerol, pela Equação 7, e de glutaraldeído, pela Equação 8.

$$A + Gli + Glu = S \quad (5)$$

$$A \cdot X_{A,A} + Gli \cdot X_{A,Gli} + Glu \cdot X_{A,Glu} = S \cdot X_{A,S} \quad (6)$$

$$X_{Gli,S} = \frac{Gli \cdot X_{Gli,Gli}}{A \cdot X_{A,A}} \quad (7)$$

$$X_{Glu,S} = \frac{Glu \cdot X_{Glu,Glu}}{A \cdot X_{A,A}} \quad (8)$$

Sendo, nas equações, “A”, “Gli”, “Glu” e “S” representam as massas de ágar-ágar, glicerol, glutaraldeído e solução filmogênica, respectivamente. “X” representa a concentração da substância de seu índice na corrente que está sendo multiplicada.

A Tabela 4 apresenta as concentrações recalculadas a partir das equações apresentadas acima, sendo que a concentração de ágar-ágar calculada resultou em 1,35 % (m/m), com massa de 7,04 g e a concentração de glicerol em 55,4 % (m/m ágar-ágar) e massa de 3,9 g.

Tabela 4 – Concentração real das soluções filmogênicas

Identificação	Glutaraldeído (50 %)	
	m (g)	C (% m/m ágar-ágar)
AGG0	0,00	0,0
AGG5	0,78	5,5
AGG10	1,56	11,1
AGG15	2,34	16,6

Fonte: o Autor

Como os dados de concentração expressos pela Tabela 4 são apenas dados calculados e não de fato medidos, pois não foram empregadas técnicas para determinar a concentração real de ágar-ágar, optou-se por manter a identificação das amostras com a concentração nominal de glutaraldeído (0, 5, 10 e 15) para facilitar a identificação da formulação, ao invés de se utilizar concentrações com números decimais, das concentrações calculadas.

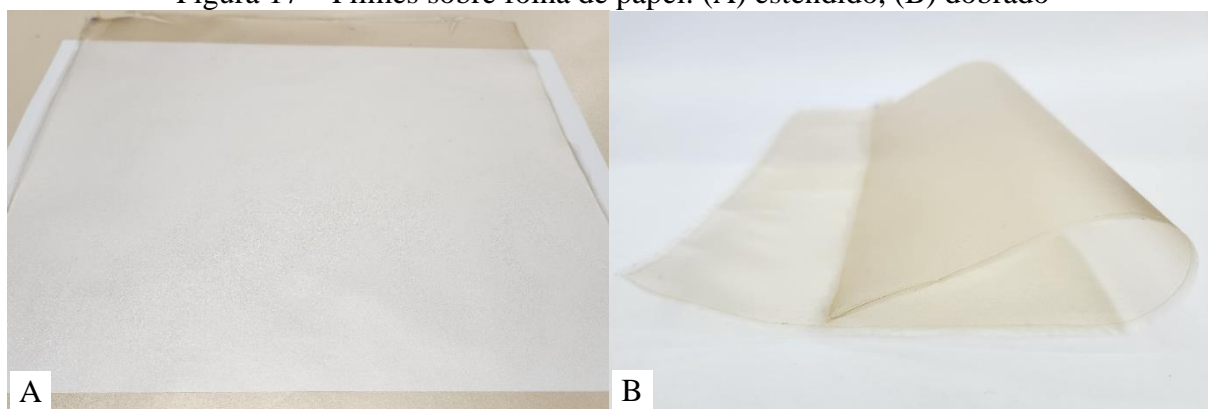
4.3 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES POLIMÉRICOS

Após a produção dos filmes poliméricos ter sido concluída, seguiu-se para a etapa de caracterização das formulações produzidas.

4.3.1 Aspecto visual

A Figura 17 apresenta o filme, após desmoldado, apoiado sobre uma folha de papel branco.

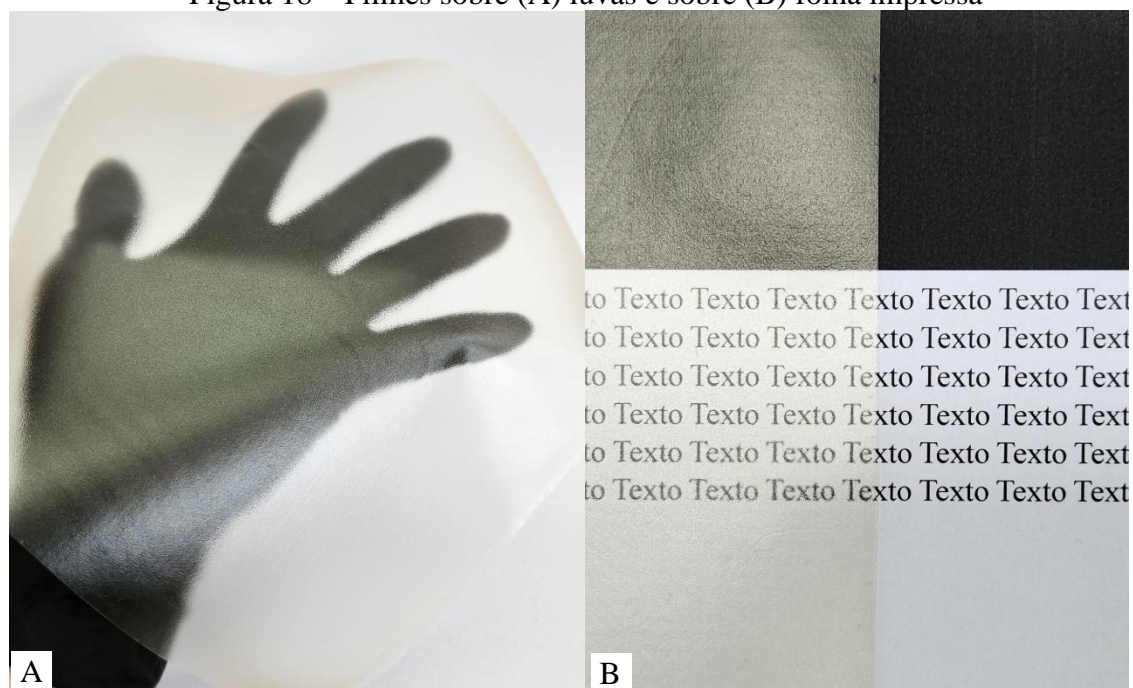
Figura 17 – Filmes sobre folha de papel: (A) estendido, (B) dobrado



Fonte: o Autor

Percebe-se que o filme é translúcido e apresenta cor levemente amarelada. A transparência do material fica mais evidente pela Figura 18. Não foram observadas diferenças visuais entre o polímero com formulação AGG0 e o polímero com formulação AGG10.

Figura 18 – Filmes sobre (A) luvas e sobre (B) folha impressa



Fonte: o Autor

4.3.2 Espessura

A espessura dos filmes é apresentada pela Tabela 5. A diferença estatística é observada entre o filme com formulação AGG0 e o filmes com glutaraldeído com formulações AGG10 e AGG15. Além disso, é possível constatar uma tendência de aumento da espessura em função do aumento da concentração de glutaraldeído. Esse efeito é explicado pelo aumento do volume dos filmes devido à adição da massa de glutaraldeído e área de espalhamento constante, o que faz com que a única dimensão que possa sofrer alteração seja a espessura.

Tabela 5 – Espessura dos filmes

Formulação	Espessura (μm)
AGG0	119 ± 5^a
AGG5	121 ± 6^{ab}
AGG10	124 ± 7^b
AGG15	125 ± 7^b

Obs.: Média \pm desvio padrão. Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).
Fonte: o Autor

4.3.3 Solubilidade

O percentual de solubilidade dos filmes é mostrado pela Tabela 6.

Tabela 6 – Resultados do ensaio de solubilidade

Formulação	Solubilidade (% m/m)
AGG0	42,2 ± 2,4 ^a
AGG5	41,9 ± 2,3 ^a
AGG10	41,8 ± 2,9 ^a
AGG15	43,7 ± 2,8 ^a

Obs.: Média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).
Fonte: o Autor

Os resultados indicam que a adição de glutaraldeído nas concentrações de 5 a 15 % (m/m ágar-ágar) não interferiram na solubilidade do material, visto que, não houve diferença significativa entre os resultados obtidos entre as diferentes concentrações de glutaraldeído utilizadas.

A não alteração da solubilidade do material com a adição de glutaraldeído pode indicar que não houve alteração nas forças de ligação das moléculas que constituem o polímero, visto que, a porção do polímero que se desprende e se solubiliza é a mesma em ambos os casos.

Como não foi possível perceber diferença estatística entre as amostras analisadas, optou-se pela realização de mais um ensaio envolvendo todas as amostras que pudesse indicar diferença na interação com a água causada pela adição de glutaraldeído. Optou-se, então, pelo ensaio de absorção de água.

4.3.4 Absorção de água

A Tabela 7 apresenta o resultado do ensaio de absorção de água.

Tabela 7 – Resultados do ensaio de absorção de água

Formulação	Absorção de água (% m/m)
AGG0	349 ± 15 ^a
AGG5	394 ± 18 ^{ab}
AGG10	476 ± 53 ^b
AGG15	555 ± 43 ^b

Obs.: Média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).
Fonte: o Autor

Neste ensaio, observa-se que houve diferença significativa entre os filmes que continham glutaraldeído a partir da concentração de 10 % (m/m) e o filme sem glutaraldeído.

Observa-se, ainda, uma tendência de aumento da absorção de água em função do aumento da concentração de glutaraldeído. Esse efeito pode estar relacionado à afinidade desta

substância com a água, que pode ter se ligado ao glutaraldeído em maior quantidade quando este estava em maior concentração, o que faz com que o polímero seja mais hidrofílico.

O aumento da absorção de água com o aumento da concentração de glutaraldeído, associada à semelhança estatística da solubilidade entre as formulações, dá indícios de que o glutaraldeído não foi incorporado totalmente às estruturas de ligação cruzada da cadeia polimérica, visto que, conforme reportado por Bigi et al. (2001), a reticulação de filmes com o uso de glutaraldeído deveria aumentar a barreira à água, por consequência, reduzindo a absorção de água.

Yeom e Lee (1996), reportam ainda o efeito da adição em excesso de glutaraldeído às formulações de filmes poliméricos. Após o ponto em que há máxima reticulação possível, o glutaraldeído em excesso na formulação, não ligado às cadeias poliméricas, tem seus grupos funcionais aldeído livres, ou seja, disponíveis para formação de ligações, por isso, o glutaraldeído não ligado à cadeia polimérica por ligação cruzada é capaz de fazer com que o filme absorva mais água.

Com os resultados obtidos a partir do ensaio de absorção de água, escolheu-se o filme com formulação AGG10 para que fosse feita sua caracterização completa e que fosse comparado com a amostra controle. A seleção dessa formulação foi feita levando em consideração os filmes com a menor concentração de glutaraldeído que produzissem resultados com diferença estatística em relação ao filme sem glutaraldeído (AGG0), pois, concentrações menores de glutaraldeído trariam vantagens ao processo produtivo do ponto de vista econômico, com a utilização de menor quantidade de aditivo. Além disso, levou-se em consideração os resultados obtidos por Awadhiya, Kumar e Verma (2016), que obtiveram polímeros com melhor desempenho quando utilizada a concentração de 10 % (m/m ágar-ágar) de reticulante.

4.3.5 Ângulo de contato

A Tabela 8 apresenta o resultado de ângulo de contato com a água dos filmes com formulações AGG0 e AGG10.

Tabela 8 – Resultado do ensaio de ângulo de contato

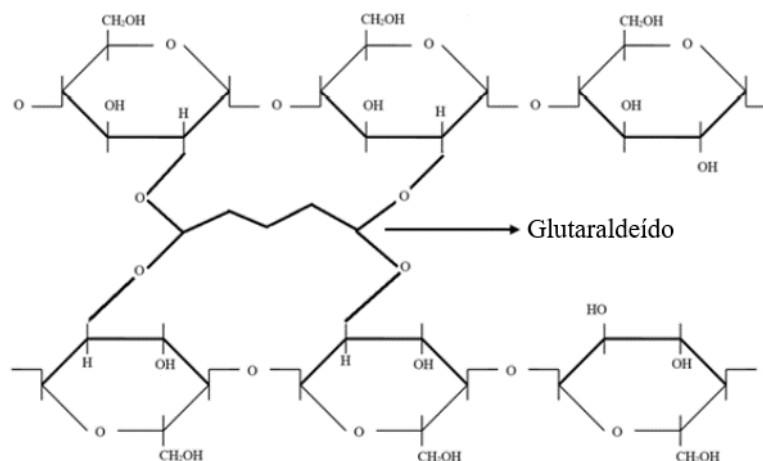
Formulação	Ângulo de contato (°)
AGG0	51,5 ± 6,6 ^a
AGG10	83,4 ± 9,2 ^b

Obs.: Média ± desvio padrão. Letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).
Fonte: o Autor

Como observado no ensaio de absorção de água, a adição de glutaraldeído torna o polímero mais hidrofílico. No entanto, o ângulo de contato mostra um comportamento inverso, visto que, a adição de glutaraldeído aumentou o ângulo de contato, portanto, tornando o filme mais hidrofóbico.

Essa diferença pode estar relacionada à ocorrência de reações de reticulação, principalmente na superfície do filme. Considerando que o mecanismo de reticulação seria semelhante ao da reticulação do amido reportado por Gönenç e Us (2019), a reticulação do ágar-ágar consumiria alguns dos grupos hidroxila de sua cadeia, o que reduziria a afinidade do material com a água, tornando sua superfície mais hidrofóbica. O mecanismo de reticulação do amido é apresentado na Figura 19.

Figura 19 – Cadeias de amido reticuladas com glutaraldeído

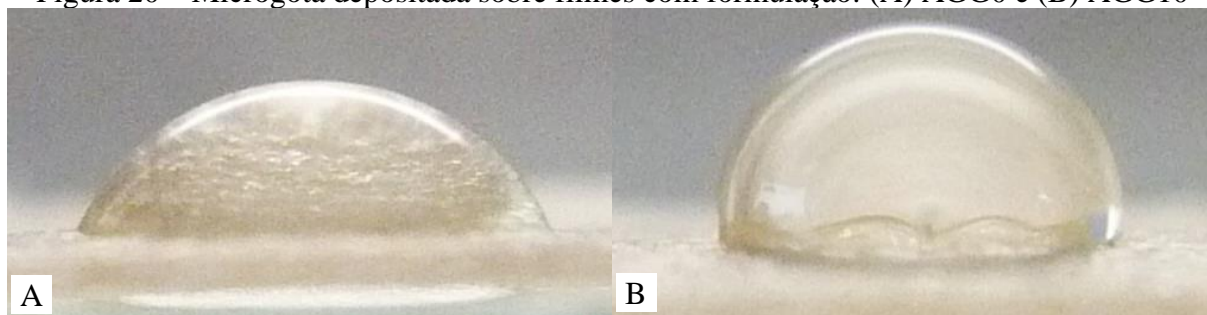


Fonte: Gönenç, Us (2019) (adaptado)

O ângulo de contato varia em virtude das forças intermoleculares das cadeias poliméricas e dos constituintes do polímero, mas também é influenciado por características superficiais, como por exemplo, a rugosidade do material.

Dessa forma, é coerente que a alteração do ângulo de contato esteja relacionada à efeitos de superfície que pode ter sido alterada com a adição de glutaraldeído. A Figura 20 apresenta imagens da microgota ao ser depositada na superfície dos filmes.

Figura 20 – Microgota depositada sobre filmes com formulação: (A) AGG0 e (B) AGG10



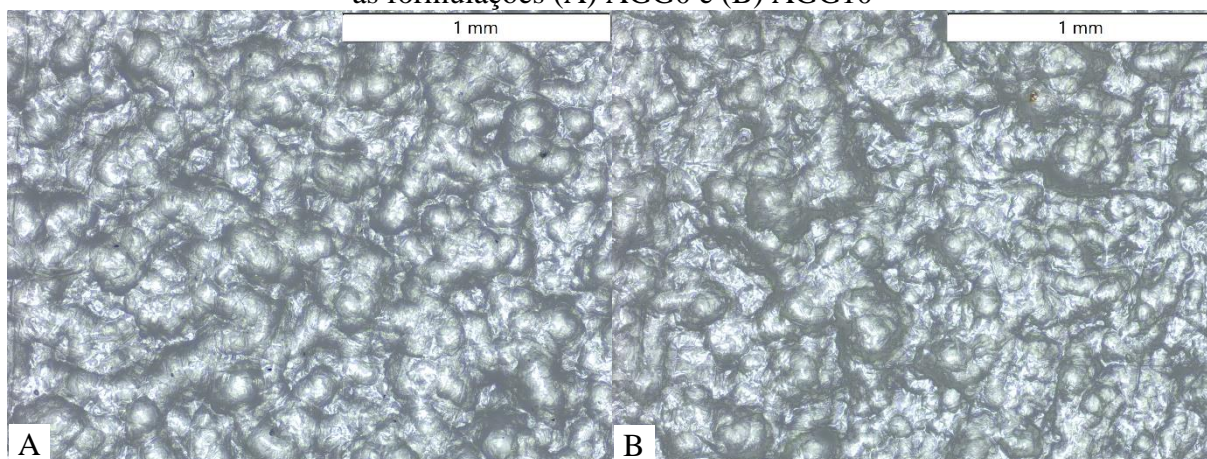
Fonte: o Autor

4.3.6 Microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV)

4.3.6.1 Avaliação da superfície

A Figura 21 apresenta as imagens com a menor magnificação utilizada para a análise de microscopia óptica (50 vezes). Observa-se que a superfície dos filmes produzidos com ambas as formulações apresenta estruturas de nódulos ou veios, que fazem com que a superfície do filme tenha rugosidade.

Figura 21 – Microscopia óptica com magnificação de 50 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



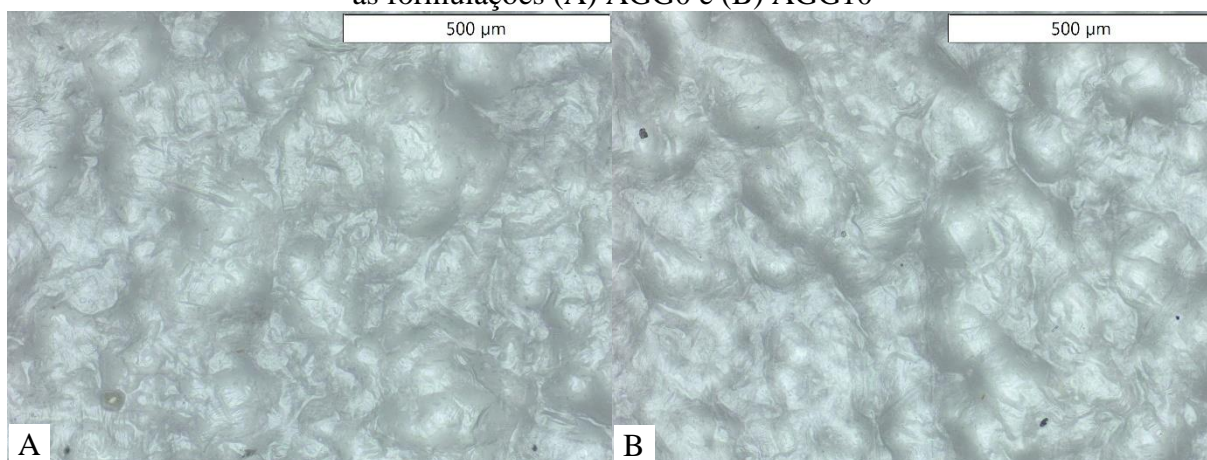
Fonte: o Autor

Um fator que pode ter contribuído para a formação dessa morfologia é o processo de secagem. Durante a evaporação do solvente, observa-se que o filme se contrai, ocupando menor área do que aquela ocupada pela solução filmogênica logo após sua gelificação. Essa contração pode ser responsável pela formação de “rugos”, onde há acúmulo de material de forma desigual ao longo do filme, gerando regiões de picos e de vales que resulta na superfície rugosa observada nas imagens de microscopia óptica.

Ainda, é possível observar que há homogeneidade deste comportamento ao longo da superfície, visto que, as amostras analisadas apresentaram a mesma característica ao longo de toda sua superfície. Analisando-se de forma comparativa, não foi observada diferença entre as superfícies dos filmes em função da sua formulação.

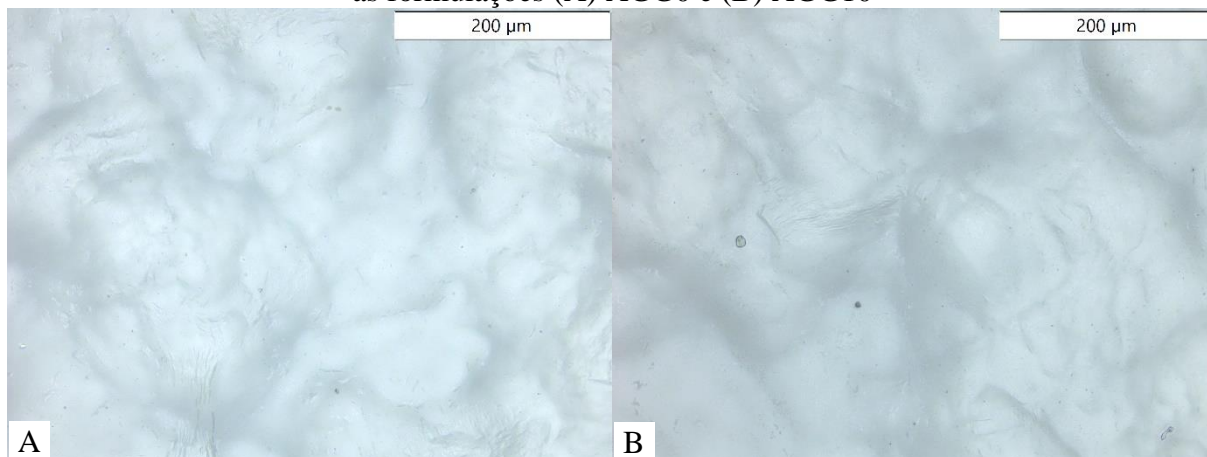
A Figura 22 e a Figura 23, com magnificações maiores que a Figura 21, reforçam a presença de regiões em que há maior ou menor quantidade de material, o que produz a rugosidade da superfície do filme.

Figura 22 - Microscopia óptica com magnificação de 100 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

Figura 23 - Microscopia óptica com magnificação de 200 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10

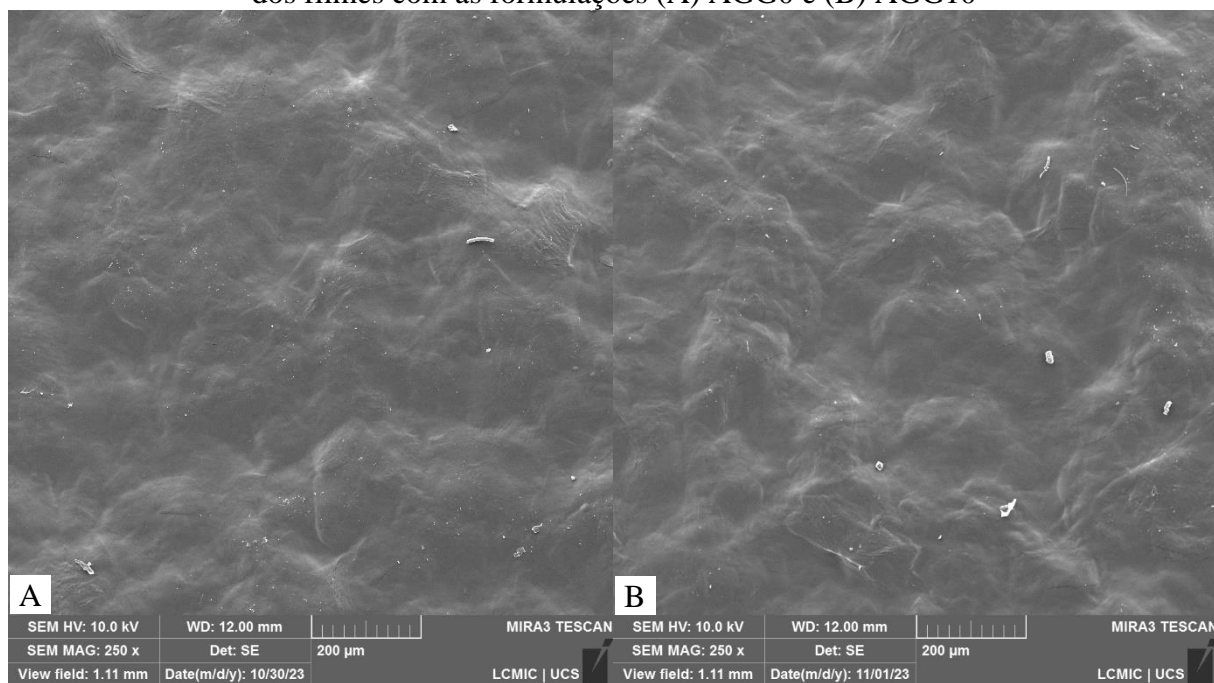


Fonte: o Autor

Da Figura 24 até a Figura 28 são apresentados os resultados da microscopia eletrônica de varredura. Na Figura 24, com magnificação de 250 vezes, se observa aspectos semelhantes àqueles já apresentados pela análise de microscopia óptica. É possível observar a rugosidade do filme ao longo de sua superfície. São observados, também, algumas partículas sobre o filme,

que são atribuídas a sujidades depositadas devido a secagem ao ar livre e a conservação dos filmes.

Figura 24 – Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 250 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10

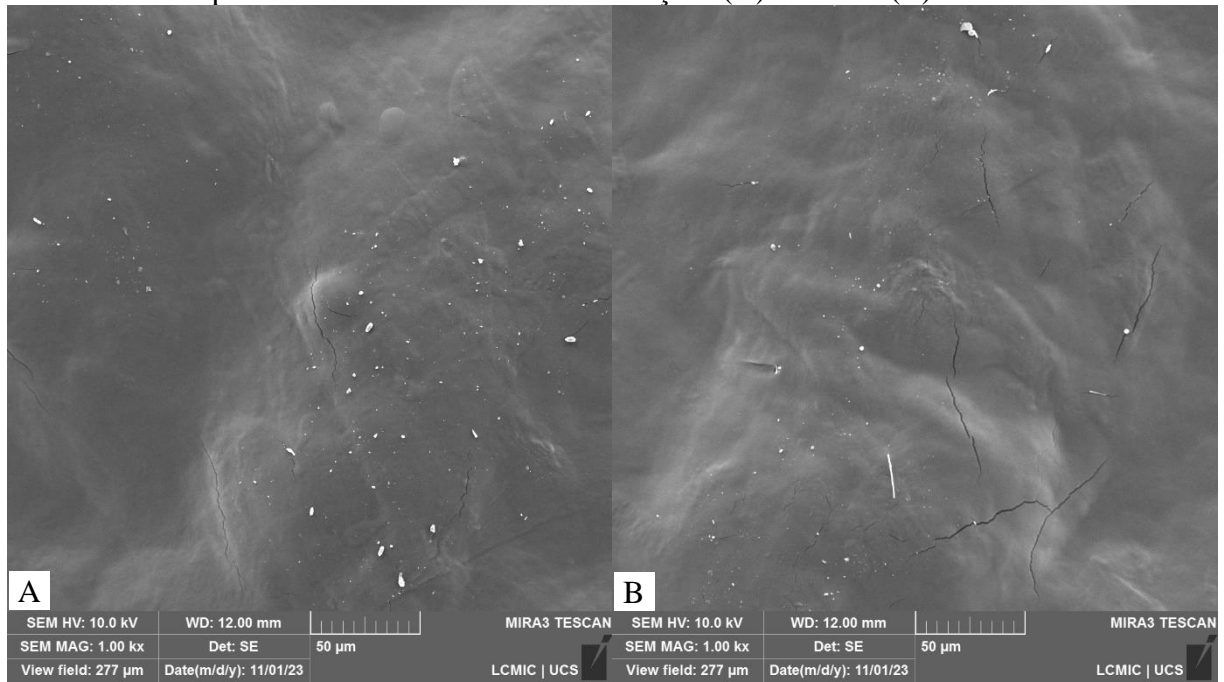


Fonte: o Autor

A partir da Figura 25, com magnificação de 1000 vezes, se observa algumas micro trincas no material. Essas trincas podem ter surgido a partir do processo de secagem. Com a evaporação do solvente e contração do material devido às forças de ligação das moléculas do ágar-ágar, a tensão formada faz com que pontos de menor resistência na superfície se rompam, gerando trincas.

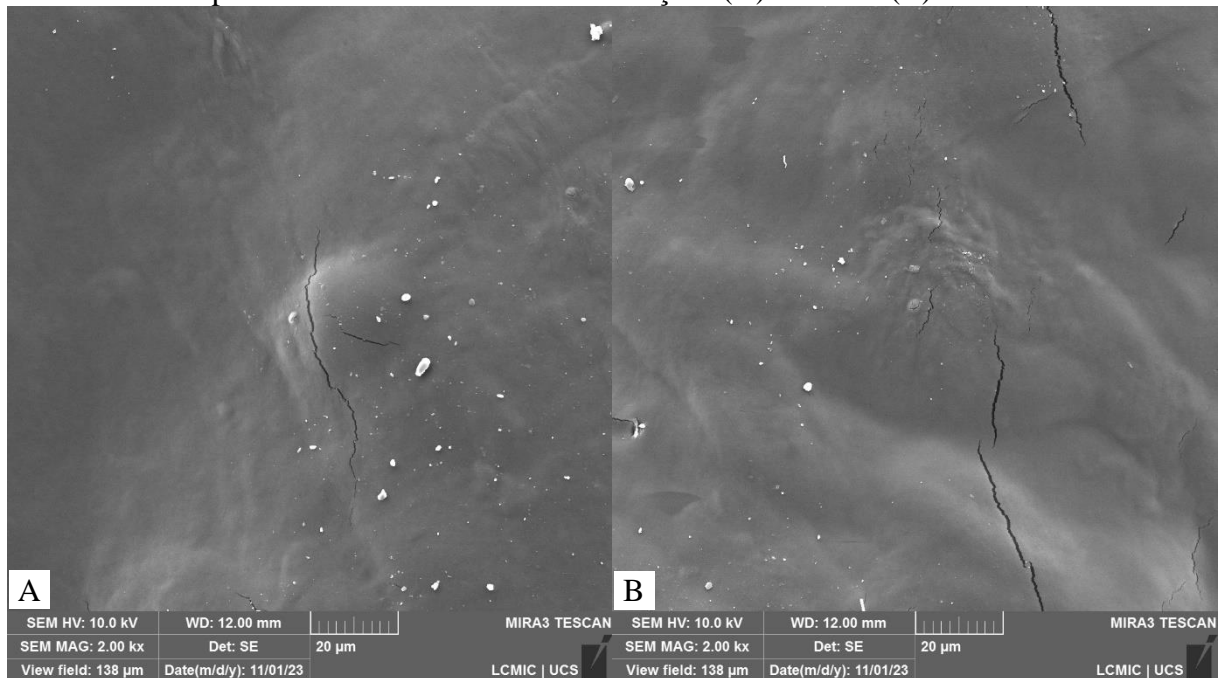
As trincas se tornam mais evidentes com magnificação de 2000 vezes na Figura 26. Na Figura 27, com magnificação de 5000 vezes, além das trincas, é possível observar pequenas elevações na superfície na forma de bolhas. Por fim, com magnificação de 10000 vezes, a superfície do polímero começa a ser degradada pelo efeito da temperatura, causada pelo efeito Joule da técnica de microscopia eletrônica de varredura, impedindo que se utilize magnificações maiores.

Figura 25 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 1000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



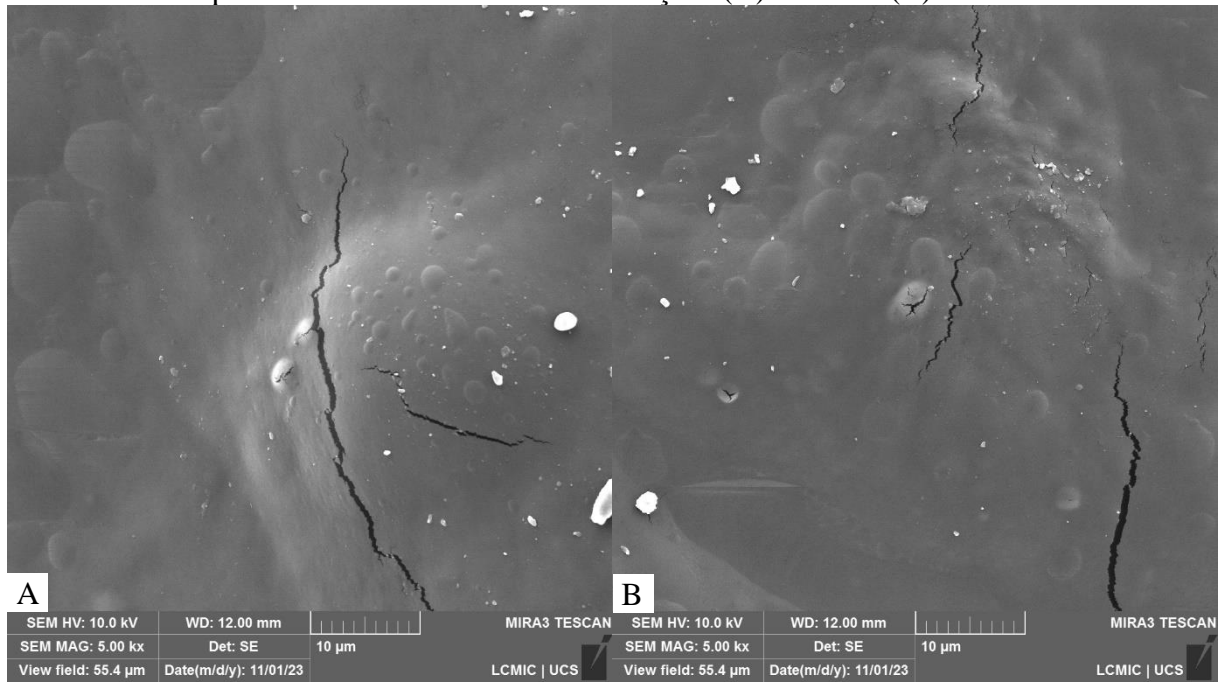
Fonte: o Autor

Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 2000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



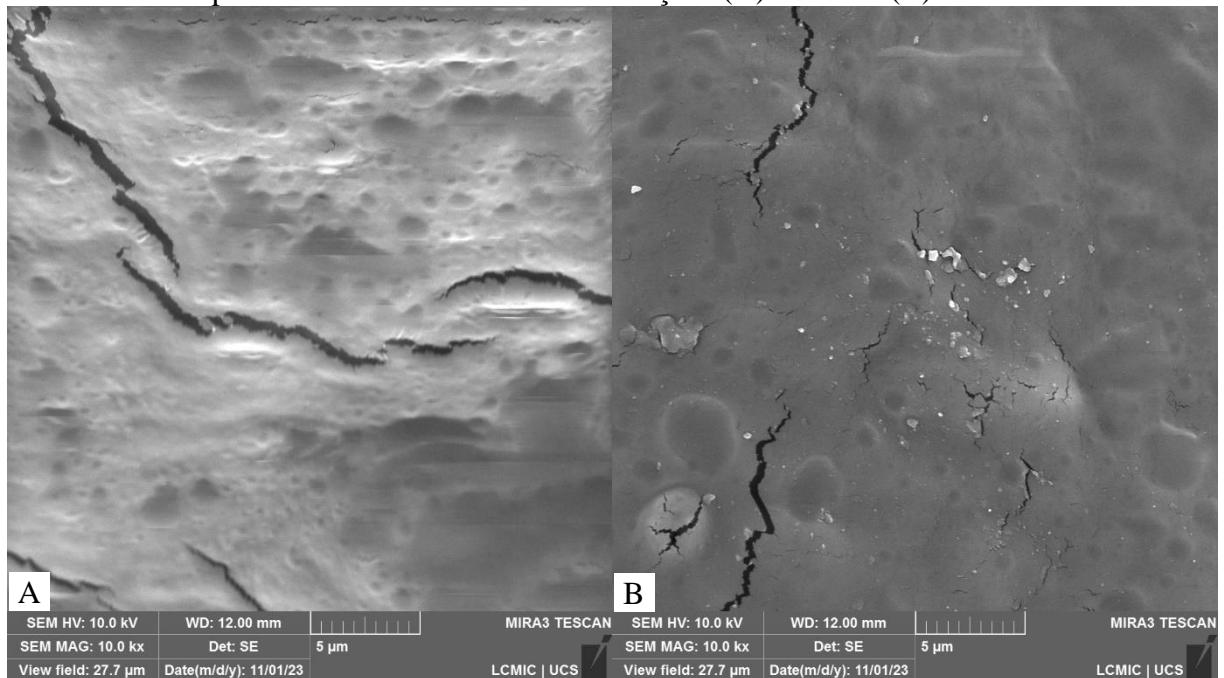
Fonte: o Autor

Figura 27 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 10000 vezes da superfície dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

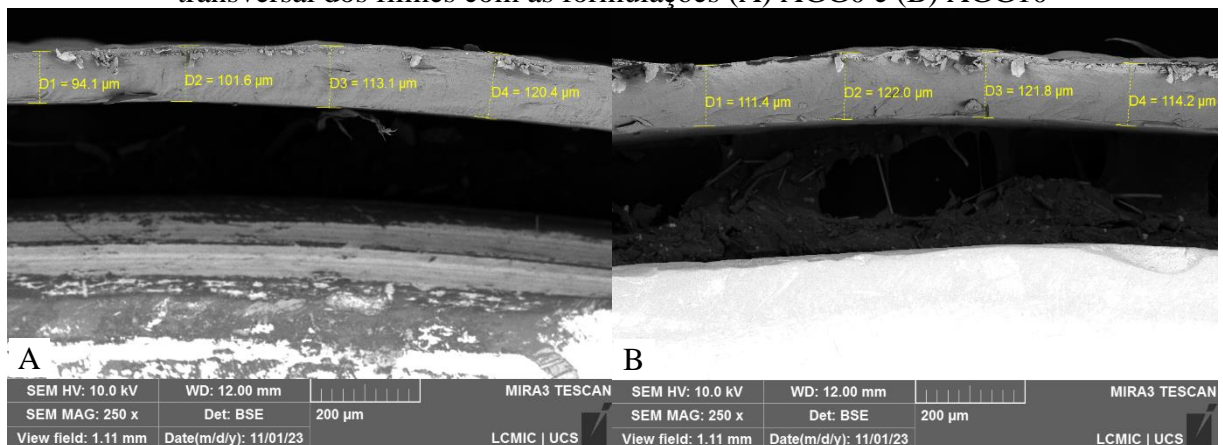
4.3.6.2 Avaliação da seção transversal

A seção transversal do filme, obtida por fratura criogênica, é apresentada da Figura 29 à Figura 32. A magnificação de 250 vezes, mostrada pela Figura 29, foi utilizada, também, para

a medição da espessura. Nos filmes com formulação AGG0, as medições de espessura resultam em média de $98 \pm 13 \mu\text{m}$, enquanto, nos filmes com formulação AGG10, as medições apresentam média de $114 \pm 7 \mu\text{m}$.

Os resultados das medições de espessura por microscopia são menores do que aqueles obtidos por medição com medidor de películas secas e apresentados no capítulo 4.3.2. Essa diferença é justificada pela forma com que cada técnica é capaz de determinar essa dimensão. Na medição por microscopia eletrônica de varredura é possível considerar os vales e os picos presentes na superfície do material, enquanto, na medição por medidor de películas secas, devido a presença de um apalpador físico que toca a superfície, apenas os picos são considerados, pois o apalpador não é capaz de penetrar na rugosidade do material, o que resulta em valores maiores.

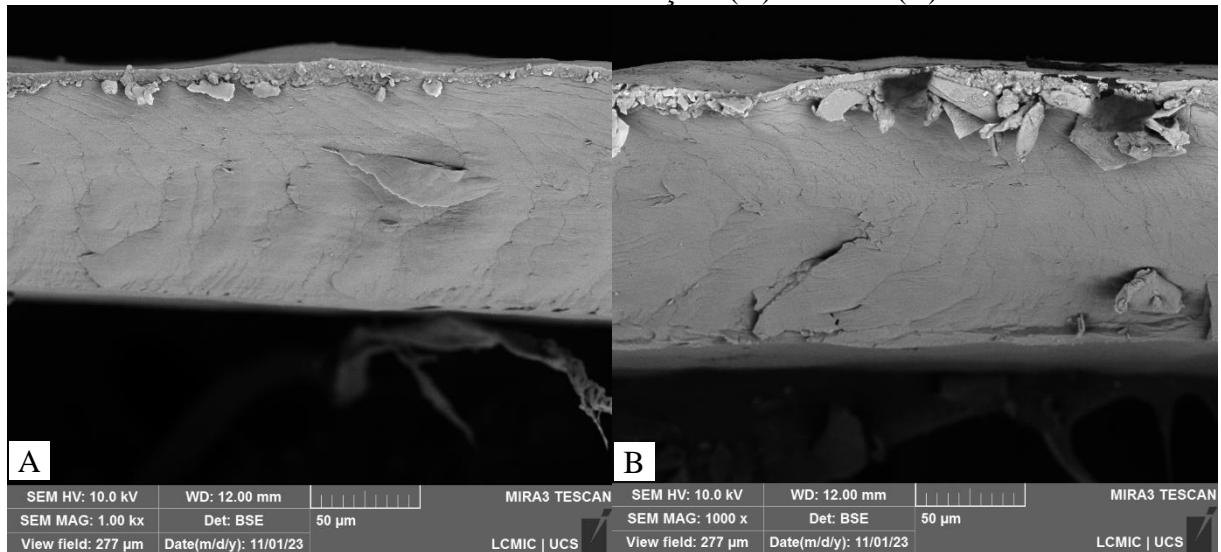
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 250 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

Na Figura 30 é possível observar o efeito da rugosidade superficial do filme, que, além de se pronunciar a diferença de espessura, fica visível em plano secundário da imagem, como uma espécie de relevo de picos e vales, atrás do primeiro plano, que é o da seção transversal.

Figura 30 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 1000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



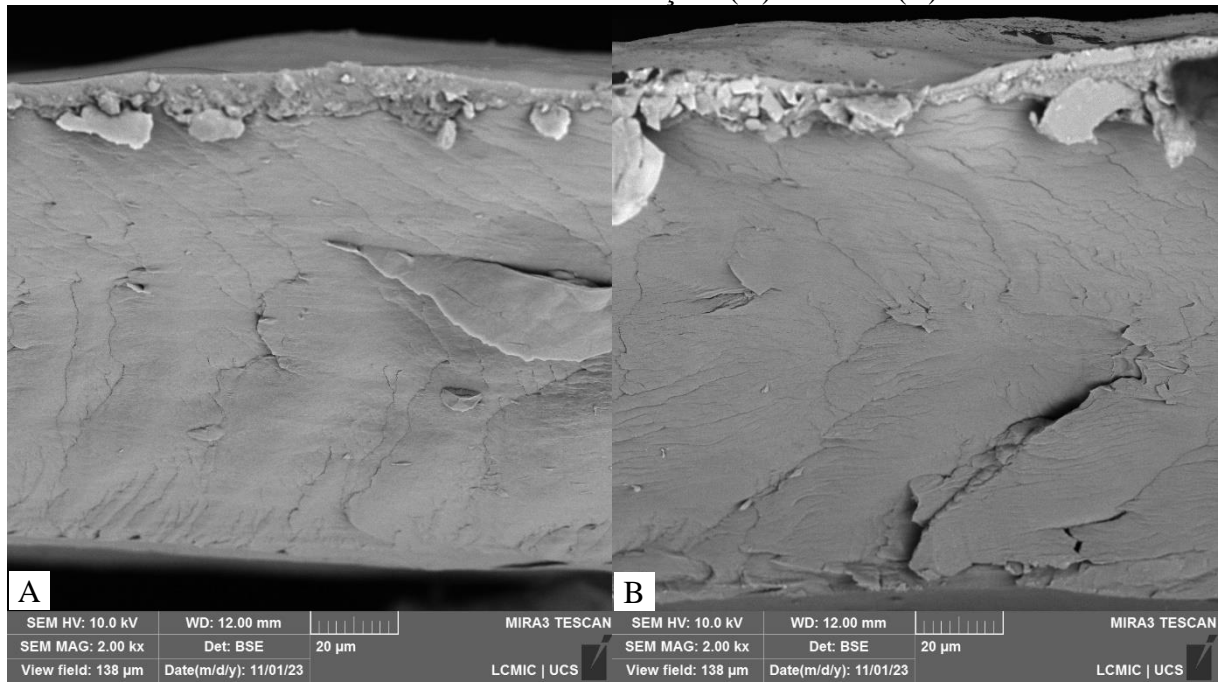
Fonte: o Autor

Na Figura 31, se observa as marcas da ruptura do material, que se distribuem em forma de lamelas ao longo da seção transversal. Se observa, ainda, partículas de tamanho reduzido próximas da superfície do material, o que pode indicar, diferença entre as propriedades da superfície e do núcleo do material (resistência mecânica, composição química...), o que faz com que a ruptura ocorra de forma diferente nessas duas regiões.

Com essa magnificação, foi possível observar que o material apresenta compactação completa, ou seja, não são observados poros ou espaços vazios no interior do polímero, portanto, trata-se de um filme denso. Ainda, não são observados corpos estranhos, o que indica que o produto contém quantidade de impurezas insignificante e que foi totalmente solubilizado na formação da solução filmogênica.

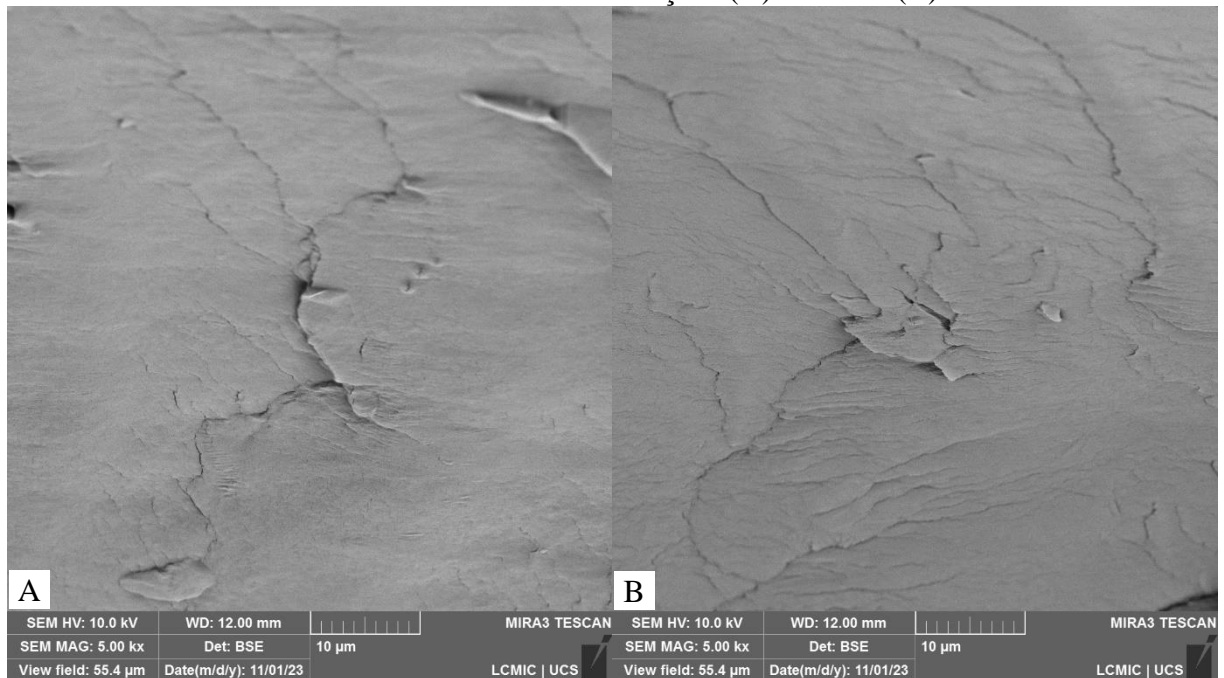
Na Figura 32 se visualiza com maior clareza as marcas da ruptura do material.

Figura 31 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 2000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

Figura 32 - Microscopia eletrônica de varredura com magnificação de 5000 vezes da seção transversal dos filmes com as formulações (A) AGG0 e (B) AGG10



Fonte: o Autor

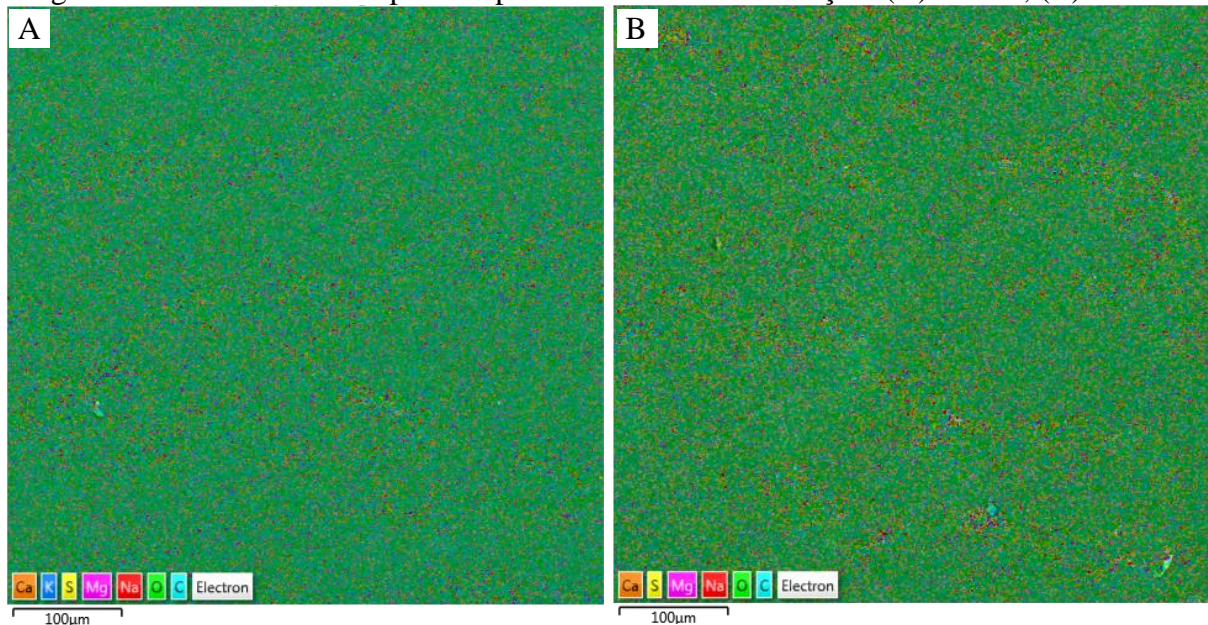
4.3.7 Espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS)

A Figura 33 e a Figura 34 apresentam resultados do ensaio de espectroscopia por dispersão de elétrons dos filmes. É coerente que os elementos em maior concentração sejam

carbono e oxigênio (além do hidrogênio que não é detectado pela técnica de EDS), visto que, são os constituintes principais do ágar-ágar, glicerol e glutaraldeído. O elemento enxofre faz parte das cadeias de agarpectina que é o constituinte do ágar-ágar que possui estrutura semelhante à agarose porém, contém grupos funcionais com enxofre em sua composição. A distribuição homogênea dos elementos na superfície do filme indica que há um elevado grau de homogeneidade dos componentes do mesmo.

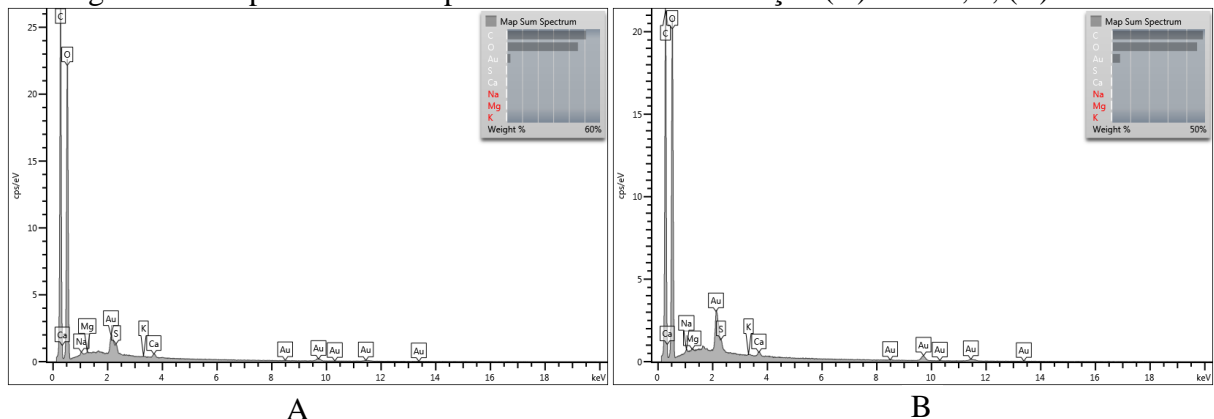
A presença de traços dos elementos sódio, manganês, potássio e cálcio pode estar relacionada à presença de impurezas no ágar-ágar, como sedimentos marinhos arrastados pelas algas, visto que, são elementos característicos da constituição de seres vivos e da própria água do mar (SEO et al., 2019).

Figura 33 – Elementos na superfície para o filme com formulação: (A) AGG0; (B) AGG10



Fonte: o Autor

Figura 34 – Espectro de EDS para o filme com formulação (A) AGG0, e, (B) AGG10

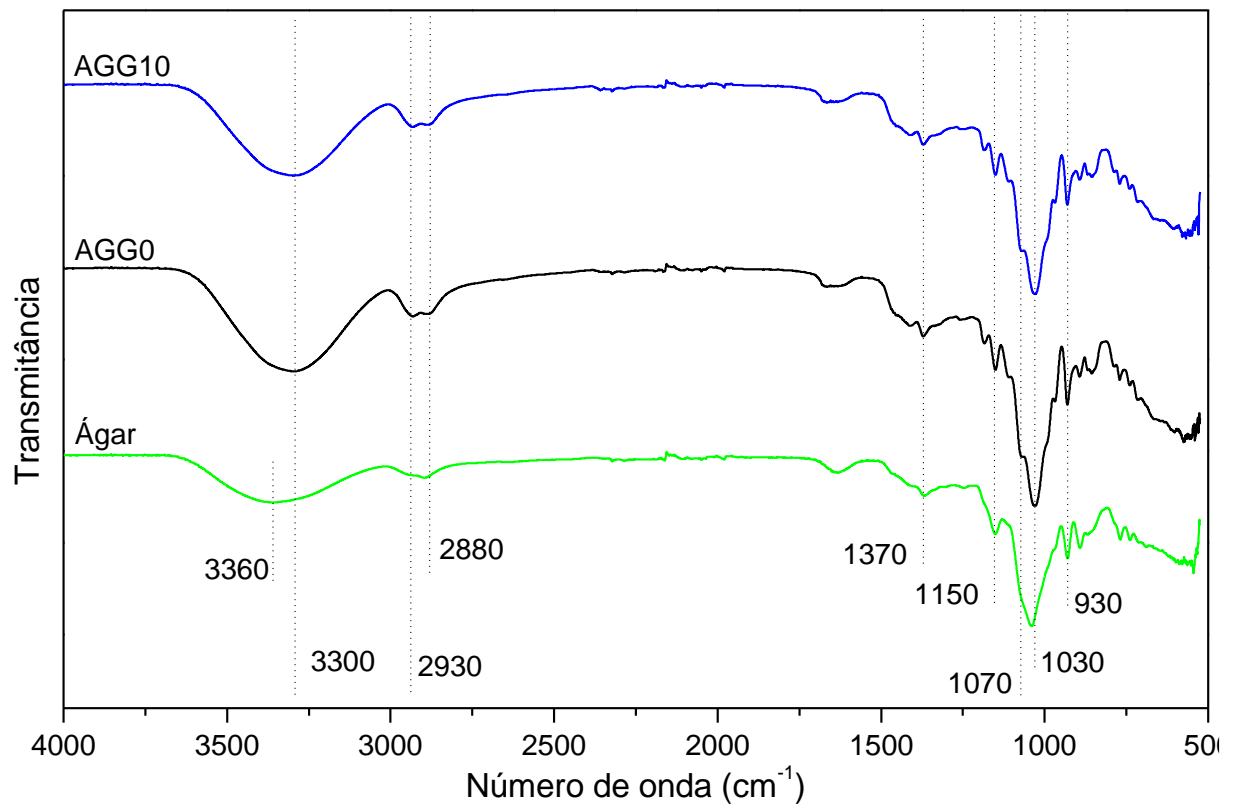


Fonte: o Autor

4.3.8 Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A Figura 35 apresenta os espectros de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) para os filmes com formulação AGG0 e AGG10, bem como, para o ágar-ágar lote 2. O Quadro 2 apresenta a interpretação das principais bandas observadas no espectro.

Figura 35 – Espectros de infravermelho por transformada de Fourier para os filmes com formulação AGG0 e AGG10, e para o ágar-ágar



Fonte: o Autor

Quadro 2 – Interpretação das bandas de infravermelho

Número de onda (cm ⁻¹)	Ligação afetada	Referência
3300	Deformação axial da ligação O-H, característica de ligação intermolecular em polímeros	Cross e Jones (1964)
2930 e 2880	Deformação axial das ligações C-H	Cross e Jones (1964)
1150 e 1370	Deformação axial dos grupos sulfonila	Bellamy (1975)
1030 e 1070	Deformação angular da ligação O-H e C-C	Bellamy (1975)
930	Vibração da ligação C-O-C da ponte das cadeias de 3,6-anidro-galactose	Stancioff e Stanley (1969) <i>apud</i> Guerrero et al. (2014)

Fonte: o Autor

A principal diferença percebida entre os espectros dos filmes e o do ágar-ágar é na intensidade da banda de 3300 cm⁻¹, que na matéria prima tem seu ponto máximo em 3360 cm⁻¹. Como ela é característica de ligações intermoleculares em polímeros (CROSS; JONES, 1964), ela se torna mais evidente nos filmes, visto que, é neles que se encontra a estrutura polimérica. Além disso, em ambas as formulações de filmes, é adicionado glicerol que, em sua estrutura, possui grupos hidroxila, que são responsáveis pela formação da banda de 3300 cm⁻¹, o que contribui para que ela seja mais intensa nos espectros dos filmes.

As bandas de 1150 e 1370, presentes em ambos os espectros, e que estão relacionadas às vibrações de compostos sulfurados são referentes a cadeias de agarpectina. Essas cadeias, com menor força de gel (ARMISÉN e GALATAS, 2009) influenciam na qualidade do ágar-ágar, visto que, quanto maior a intensidade dessas bandas, maior a presença de agarpectina e, consequentemente, menor força de gel (GUERRERO et al., 2014).

Não são observadas diferenças entre os espectros dos filmes com formulações AGG0 e AGG10, que poderiam indicar a reticulação. No entanto, conforme relatado por Gönenç e Us (2019), a reticulação de um polissacarídeo como o ágar-ágar utilizando o glutaraldeído formaria mais ligações do tipo C-O, que já estão presentes nas cadeias de glutaraldeído e de ágar-ágar. Por isso, essas novas ligações seriam dificilmente percebidas no espectro de FTIR.

As ligações identificadas no espectro de FTIR concordam com os elementos presentes na superfície dos filmes, como mostra o resultado do ensaio de espectroscopia por dispersão de elétrons (EDS), apresentado em 4.3.7. O enxofre faz parte das cadeias de agarpectina e o fato

de ser detectado em baixa concentração (em comparação aos outros elementos) reforça o motivo pelo qual as bandas de FTIR relativas às deformações do grupo sulfonila não se apresentaram de forma tão intensa como as demais.

4.3.9 Propriedades mecânicas

Os resultados do ensaio de tração dos filmes poliméricos são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Resultados do ensaio de tração

Formulação	Resistência à tração (MPa)	Módulo de Elasticidade (MPa)	Alongamento específico na ruptura (%)
AGG0	16,3 ± 2,6 ^a	239 ± 46 ^a	55,9 ± 7,8 ^a
AGG10	15,4 ± 1,7 ^a	220 ± 22 ^a	58,3 ± 4,7 ^a

Obs.: Média ± desvio padrão. Em uma mesma coluna letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).

Fonte: o Autor

Comparando-se as propriedades dos polímeros produzidos com aquelas encontradas por Hernández et al. (2022), conforme mostrado na Figura 36, é possível observar algumas semelhanças entre o polímero obtido e alguns polímeros comerciais empregados na fabricação de embalagens.

A respeito da resistência à tração, observa-se que o polímero obtido apresenta resultados compatíveis com polímeros a base de ágar-ágar relatados na literatura. Além disso, observa-se uma equivalência, em termos de resistência à tração, entre os filmes desenvolvidos e o polietileno de baixa densidade (LDPE), que é um polímero sintético que apresenta resistência à tração entre 10 - 20 MPa (WYPYCH, 2016). O LDPE é utilizado na forma de filmes para embalagem de pallets, filmes termorretráteis para garrafas PET e outras embalagens, sacos plásticos, embalagem de alimentos, filmes para agricultura e para embalagens industriais (MARASCHIN, 2002).

Os filmes com formulações AGG0 e AGG10 apresentam, ainda, resistência a tração compatível com o termoplástico de amido (TPS) que apresenta resistência entre 10 - 50 MPa e a hidroxipropilcelulose (HPC), com resistência à tração entre 12 - 22 MPa, ambos biopolímeros (HERNÁNDEZ et al., 2022).

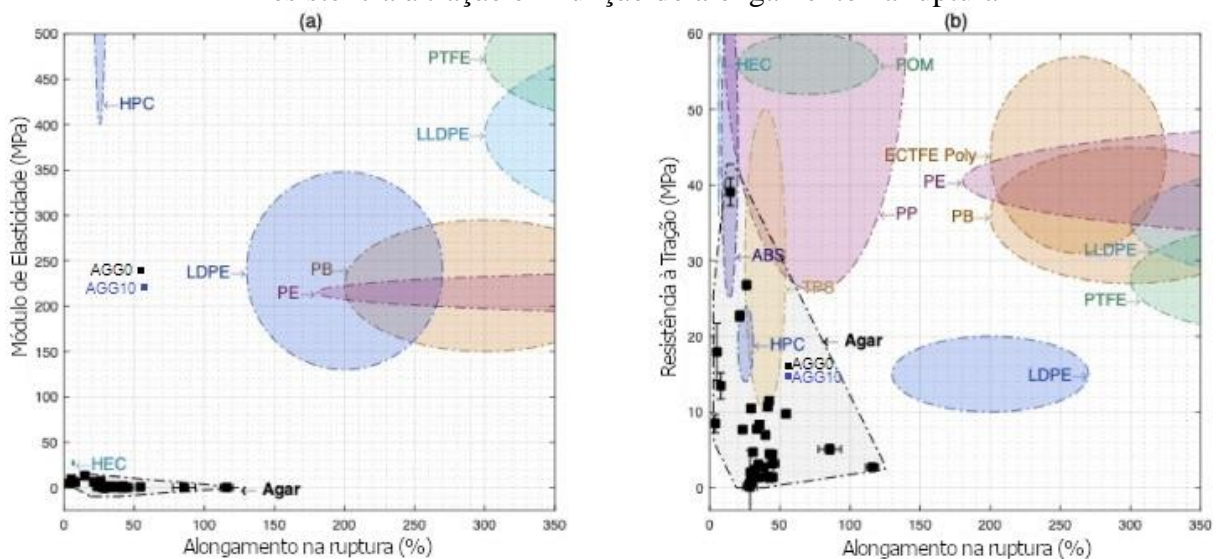
Em relação à rigidez, representada pelo módulo de elasticidade, os polímeros com formulação AGG0 e AGG10 apresentam valores superiores aos reportados por Hernández et

al. (2022). Em comparação com polímeros comerciais, o módulo de elasticidade é compatível, novamente, com a propriedade do LDPE, que tem módulo de elasticidade entre 130 - 348 MPa, e com outros dois polímeros sintéticos: o polietileno (PE), que apresenta módulo de elasticidade entre 190 - 240 MPa e possui as mesmas aplicações que o LDPE, e o 1,2-polibutileno (PB), que tem módulo de elasticidade entre 150 - 295 MPa (WYPYCH, 2016).

O alongamento específico na ruptura dos filmes produzidos coincide com aqueles encontrados por Hernández et al. (2022). Além disso, em comparação com polímeros comerciais, o alongamento apresentado pelo material produzido condiz com os resultados de TPS (com alongamento entre 30 - 60 %) e do polipropileno (PP) (alongamento entre 10 - 140 %), que na forma de filmes, tem as mesmas aplicações que o LDPE. O PP, no entanto, se difere por apresentar resistência à tração maior do que a do LDPE e dos polímeros a base de ágar-ágar (WYPYCH, 2016).

Em comparação com polímeros sintéticos, as formulações com ágar-ágar apresentam propriedades mecânicas à tração mais próximas daquelas apresentadas pelo polietileno de baixa densidade (LDPE), tendo resistência à tração e módulo de elasticidade condizentes. Esses polímeros diferenciam-se apenas pelo alongamento específico na ruptura, visto que o LDPE costuma apresentar valores na ordem de 130 - 270 % (WYPYCH, 2016).

Figura 36 – Comparação de propriedades mecânicas à tração entre o material produzido e materiais comerciais: (a) módulo de elasticidade em função do alongamento na ruptura e (b) resistência à tração em função do alongamento na ruptura

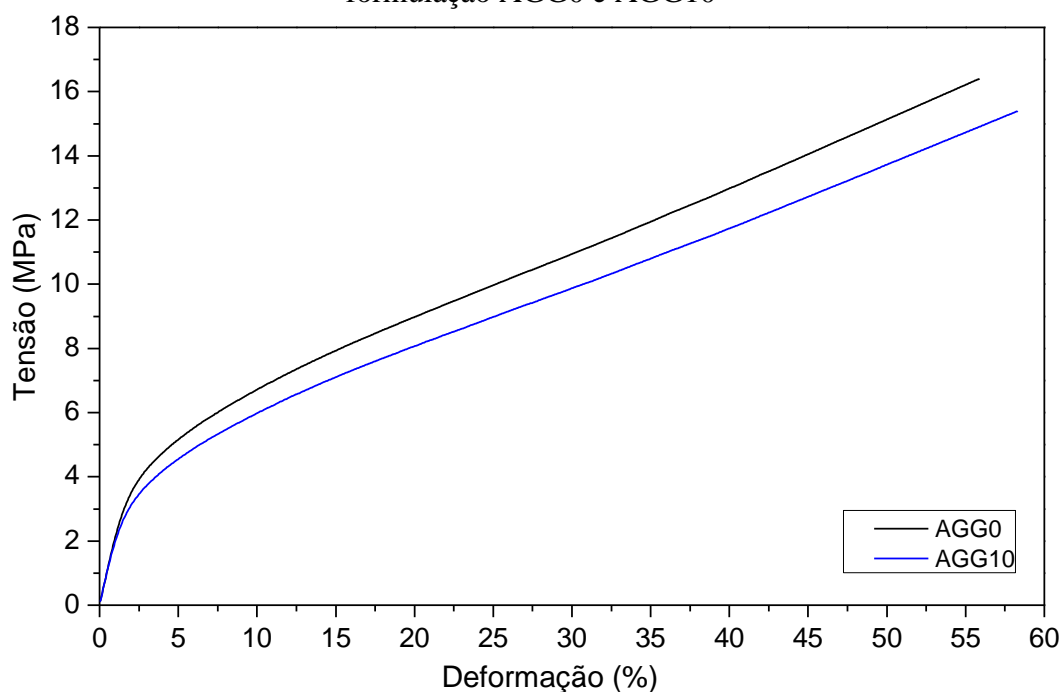


Fonte: Hernández et al. (2022) (adaptado)

Analisando os resultados, não se observou diferença estatística entre os resultados dos filmes com formulação AGG0 e AGG10, o que indica que as propriedades são estatisticamente

semelhantes. Uma análise da curva tensão-deformação do material, mostrada pela Figura 37, no entanto, indica que a adição de glutaraldeído na concentração de 10 % (m/m ágar-ágar) resulta em uma tendência de diminuição da resistência à tração e aumento da ductilidade do material, representada pelo aumento do alongamento na ruptura. Essas características, indicam que o glutaraldeído agiu no polímero, nessa concentração, como um plastificante, que, ao reduzir as forças intermoleculares das cadeias poliméricas, reduz a resistência mecânica e permite que o material tenha alongamento maior.

Figura 37 - Curvas tensão-deformação médias do ensaio de tração para os filmes com formulação AGG0 e AGG10



Fonte: o Autor

4.3.10 Cor

A Tabela 10 e a Figura 38 apresentam os resultados para os parâmetros de determinação de cor.

Tabela 10 – Resultados do ensaio de medição de cor

Formulação	L	a	b
AGG0	95,86 ± 0,20 ^a	- 0,31 ± 0,06 ^a	6,26 ± 0,40 ^a
AGG10	95,58 ± 0,18 ^a	- 0,37 ± 0,04 ^a	7,01 ± 0,28 ^b

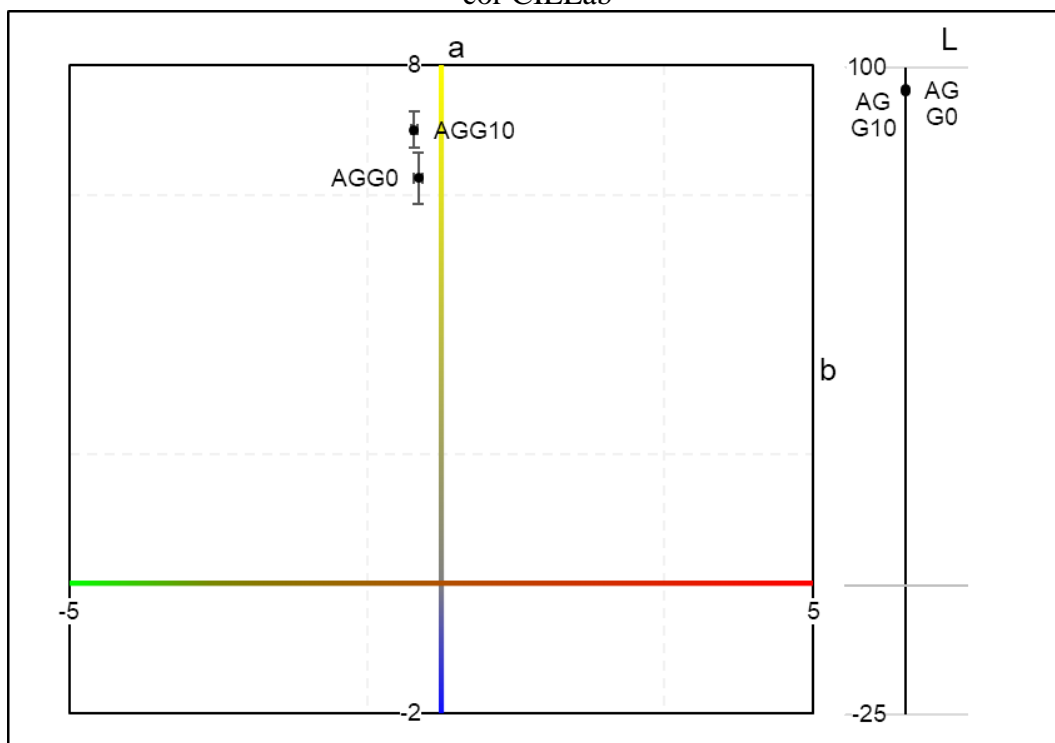
Obs.: Média ± desvio padrão. Em uma mesma coluna letras diferentes indicam médias estatisticamente diferentes entre si (p-valor < 0,05).

“L” – eixo branco/preto; “a” – eixo verde/vermelho; “b” – eixo azul/amarelo.

Fonte: o Autor

Os resultados obtidos, sobretudo para o componente “b” da cor (eixo azul/amarelo) são condizentes com a cor amarelada dos filmes, já que seu valor é positivo para os filmes de ambas as formulações. O componente “L” (eixo preto/branco) resultou em valores próximos ao padrão branco utilizado abaixo do filme durante a medição, isso dá indicativos a respeito da transparência dos filmes, pois a luz que atravessa o filme é quase totalmente refletida pelo padrão e capturada pelo equipamento. O valor de “a” (eixo verde/vermelho), por ser muito próximo de zero, não é visualizado no filme, que não apresenta tendência de cor para o vermelho ou para o verde.

Figura 38 – Localização da cor dos filmes com as formulações AGG0 e AGG10 no espaço de cor CIELab



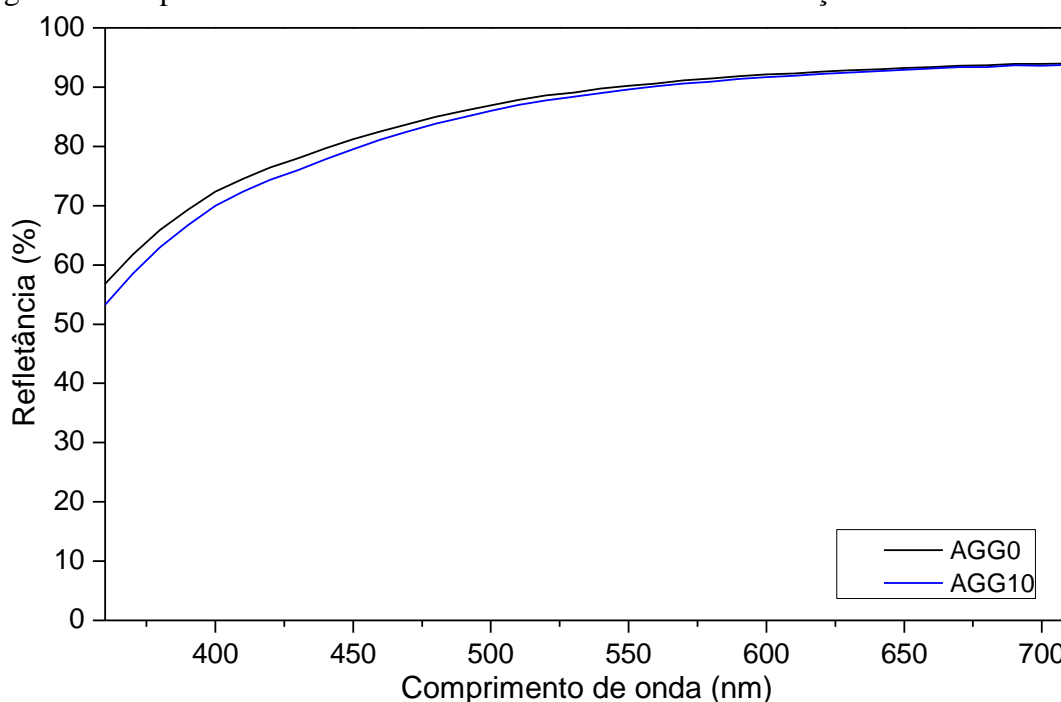
Fonte: o Autor

Quando comparados os filmes com e sem glutaraldeído, observa-se que, o filme com formulação AGG10 apresenta cor mais amarela (maior valor de “a”) do que o filme com

formulação AGG0. A diferença de cor entre os filmes é quantificada pelo “ ΔE ”, que representa a distância entre os pontos no espaço de cor CIELab, e que resulta em um valor de $0,80 \pm 0,12$. Essa diferença pode ser atribuída a própria coloração do glutaraldeído, que é de um tom amarelado.

O espectro de refletância obtido durante a medição de cor é apresentado pela Figura 39.

Figura 39 - Espectros de refletância à luz dos filmes com formulações AGG0 e AGG10



Fonte: o Autor

A cor amarelada dos filmes pode ser explicada pelos comprimentos de onda que são refletidos. Observa-se que na região do UV (340 a 400 nm) e região inicial do visível (400 – 480 nm), na qual situa-se a cor roxa, há uma refletância menor em comparação aos demais comprimentos de onda. Desse modo, como os materiais têm menor refletância da cor roxa, a cor complementar, por consequência, será a cor aparente do filme, que corresponde à coloração amarela (PAVIA et al., 2010).

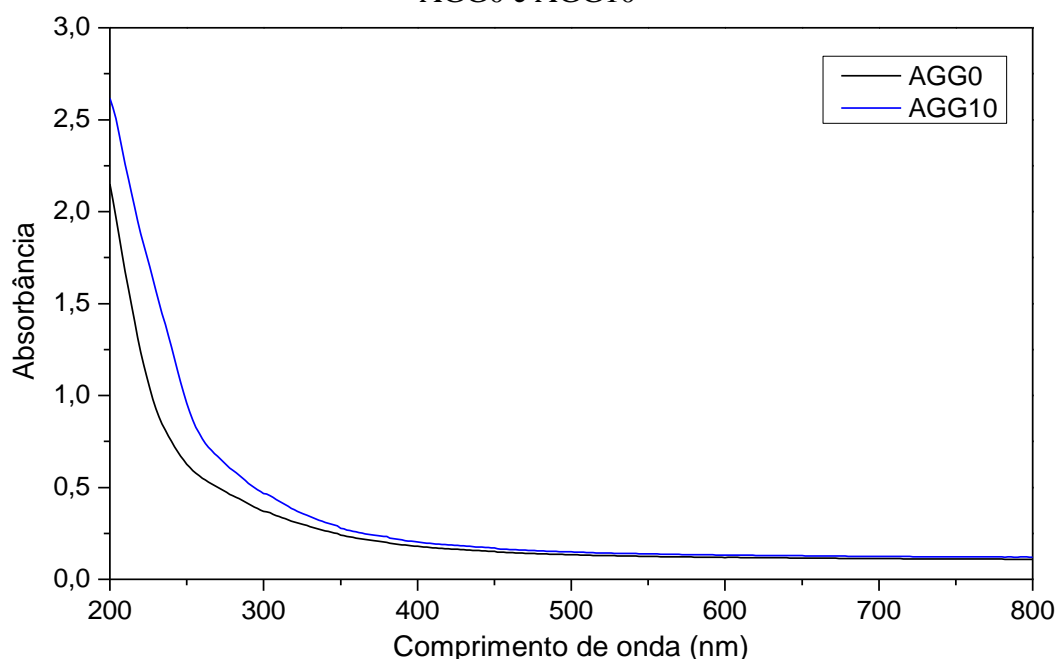
A diferença entre os espectros de refletância dos filmes com formulação AGG0 e daqueles com formulação AGG10 segue esta mesma premissa, portanto, o filme com menor refletância na região do roxo (AGG10) será o filme com tom mais amarelado.

4.3.11 Espectroscopia nas regiões do ultravioleta-visível (UV-Vis)

Os espectros de absorção nas regiões do espectro ultravioleta e visível, apresentados pela Figura 40, mostram um comportamento que pode ser relacionado com a cor aparente dos filmes, de forma análoga ao apresentado pelo espectro de refletância. Neste caso, a cor visualizada no material é a cor complementar àquela de maior absorbância. Como os comprimentos de onda da radiação eletromagnética característicos para a cor roxa (400-435 nm) foram os mais absorvidos, os filmes têm cor amarela.

Observa-se, ainda, uma maior absorbância na região do ultravioleta pelos filmes com formulação AGG10. Essa diferença, novamente, ocorre pela adição do glutaraldeído, que, apresenta maior absorção nesta região. Esse resultado está de acordo com aqueles apresentados por Scopel et al. (2020), no qual, a adição de glutaraldeído a filmes de amido não proporcionou a reticulação, mas aumentou a absorbância na região do UV.

Figura 40 - Espectros de absorbância no ultravioleta-visível dos filmes com formulações AGG0 e AGG10



Fonte: o Autor

4.3.12 Exposição ao intemperismo acelerado

Durante o ensaio de exposição ao intemperismo acelerado, observou-se que os filmes tiveram contração, reduzindo suas dimensões e apresentando ondulações e deformações na sua geometria. Observou-se que, durante o ciclo de radiação UVB o filme tornava-se mais rígido,

apresentando maior resistência ao ser manuseado, e apresentava contração na forma de ondulações. Esses fenômenos são devidos à temperatura elevada (60 °C) e a baixa umidade do ar, o que fazia com que o filme também perdesse umidade e, por isso, apresentasse alterações nas suas propriedades.

Durante o ciclo de condensação (umidade saturada a 50 °C), o filme voltava a absorver umidade, o que fazia com que ficasse menos rígido e menos contraído.

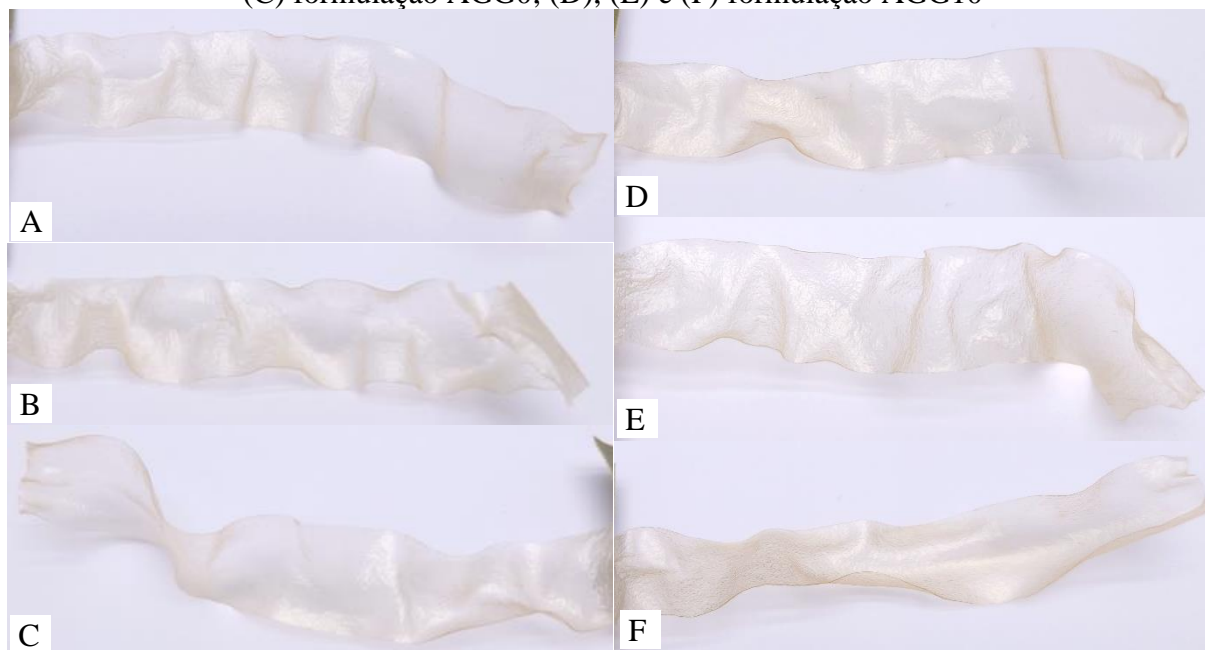
Este comportamento durante os ciclos alternados do intemperismo acelerado foi observado a partir de 24 h de exposição, até o final do ensaio, com 760 h. A Figura 41 apresenta os corpos de prova antes da realização do ensaio, enquanto, a Figura 42 apresenta imagens dos filmes, capturadas com 304 h de ensaio. O aspecto visual apresentado pelas imagens foi o mesmo observado durante toda a extensão do ensaio. A análise visual não mostrou diferença entre os filmes produzidos com formulação AGG0 e com formulação AGG10.

Figura 41 – Corpos de prova afixados no suporte antes do ensaio de exposição ao intemperismo acelerado



Fonte: o Autor

Figura 42 – Corpos de prova após 304 h de exposição ao intemperismo acelerado: (A), (B) e (C) formulação AGG0; (D), (E) e (F) formulação AGG10



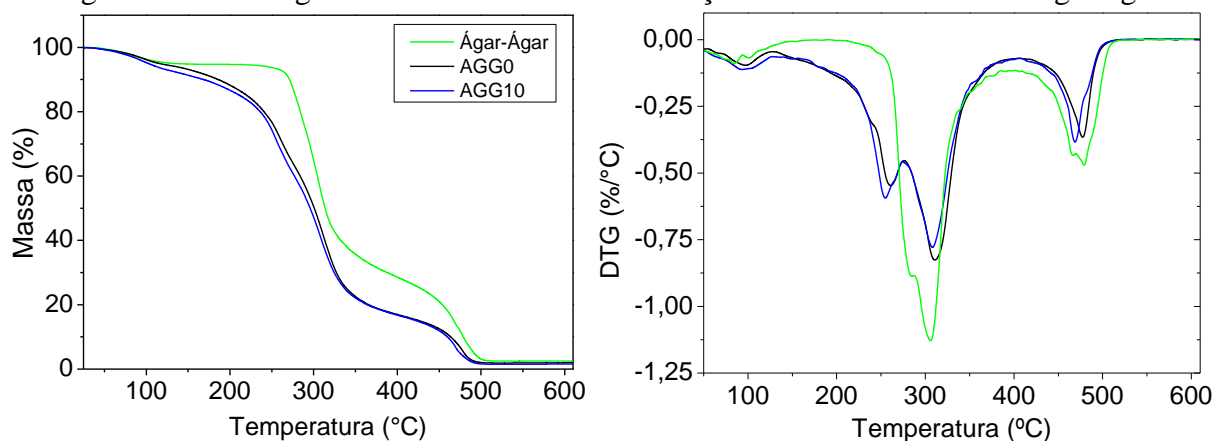
Fonte: o Autor

O ensaio foi encerrado em 760 h, pois alguns dos corpos de prova se romperam (de ambas as formulações), o que impediu o seguimento dos ensaios. A ruptura dos filmes se deu devido a fragilização dos mesmos, pois, nas amostras remanescentes, foi observado pequenas trincas na superfície e rupturas nas laterais dos corpos de prova. Essa fragilização pode estar relacionada com a degradação do material causada pelos sucessivos ciclos de intemperismo. Além disso, um fator que pode ter influenciado neste processo é a lixiviação dos aditivos glicerol e glutaraldeído, pois, durante o ciclo de condensação de umidade, a água condensada escorre sobre a amostra, o que pode ter arrastado parte dos componentes da formulação dos filmes.

4.3.13 Análise termogravimétrica (TGA)

A Figura 43 apresenta os termogramas obtidos na análise termogravimétrica (TGA) dos filmes e do ágar-ágar, expressos como o percentual de massa relativa em função da temperatura e de termogravimetria derivada (TGA), expressos pela derivada de primeira ordem da variação de massa em função da temperatura.

Figura 43 – Termogramas dos filmes com formulação AGG0 e AGG10 e do ágar-ágar



Fonte: o Autor

O termograma obtido para o ágar-ágar apresenta características semelhantes àquele apresentado por Ouyang et al. (2018). Em, aproximadamente, 100 °C se observa uma pequena perda de massa, relativa à evaporação da umidade residual contida na matéria prima. O segundo evento de perda de massa ocorre de forma mais expressiva que o primeiro e se situa entre 250 - 300 °C, com pico na temperatura de 306 °C. Esta etapa está relacionada à degradação térmica da maior parte dos constituintes do ágar-ágar. De acordo com Ouyang et al. (2018), quimicamente, a degradação térmica do ágar-ágar se dá, resumidamente, por uma reação exotérmica que ocorre, inicialmente, pela quebra da ligação glicosídica (ligação C-O-C entre as cadeias de β -D-galactose e 3,6-anidro- α -L-galactose), seguida de desidratação (formação de moléculas de água), e, por fim, quebra da cadeia fechada, formando compostos diferentes, em função do ponto em que a cadeia é aberta.

Uma última etapa de degradação que se apresenta entre 440 - 500 °C, com pico em 479 °C, pode estar relacionada à degradação de resíduos de carbono provenientes da quebra das ligações da cadeia de ágar-ágar.

Nos termogramas dos filmes, observa-se também a perda de massa por evaporação da umidade residual. Nota-se que os filmes possuem menor estabilidade térmica em relação ao ágar-ágar, visto que, a temperatura em que a degradação térmica se inicia foi deslocada de 250 °C, para, aproximadamente, 150 °C. Esse efeito é explicado pela adição de glicerol na formulação dos filmes, o que gera um pico de perda de massa em 260 °C, característico da degradação do glicerol (SCOPEL et al., 2020). Além disso, a adição de glicerol gera uma diminuição na força de ligação da estrutura polimérica, o que, conseqüentemente, reduz a força de gel e a resistência mecânica (AWADHIYA; KUMAR; VERMA, 2016). Isto, de acordo com Ouyang et al. (2018), tem relação direta com a temperatura de degradação térmica do material,

o que relaciona a diminuição da força das ligações com a diminuição da estabilidade térmica do polímero.

A produção e caracterização de filmes poliméricos a base de ágar-ágar, realizadas neste trabalho, demonstram o potencial desta substância como matéria prima de biopolímeros em alternativa aos polímeros de origem fóssil convencionais o que reforça as tendências de uso de materiais ambientalmente sustentáveis.

5 CONCLUSÃO

Tendo em vista a crescente busca pela sustentabilidade ambiental por parte do setor industrial e a necessidade do desenvolvimento de polímeros de fonte biológica para atenuar os impactos ambientais causados pelo uso de embalagens de origem fóssil, o ágar-ágar se apresenta como uma matéria-prima promissora para a constante atualização do mercado de polímeros.

A partir dos métodos empregados, foi possível produzir um polímero, na forma de filme, a base de ágar-ágar. O material produzido, após as devidas adequações no processo de fabricação e na formulação, se mostrou íntegro, homogêneo e com características visuais e sensoriais que se assemelhavam à de filmes poliméricos aplicados em embalagens.

Durante a execução, observou-se que diversos fatores e parâmetros de produção alteram as propriedades do material final. Dentre elas, a qualidade da matéria-prima, a etapa de secagem e os parâmetros como temperatura, umidade e velocidade do ar.

Do ponto de vista das propriedades física e químicas determinadas, observa-se que o polímero produzido apresenta semelhança com alguns polímeros comerciais, dentre eles o LDPE. Por ter resistência mecânica à tração semelhante à do LDPE, o filme polimérico produzido a partir de ágar-ágar pode ser um substituto ao LDPE em aplicações como sacolas e sacos plásticos, embalagens para presentes e embalagens para cosméticos. Neste contexto, é necessário que se avalie as demais propriedades do material como sua ductilidade, e sua barreira à água, visto que esses valores são divergentes daqueles obtidos para o LDPE.

As características do filme produzido devem-se ainda, à sua formulação. A concentração de glicerol, empregado como plastificante, garantiu ao material ductilidade suficiente para que o filme pudesse ser manuseado sem ter ruptura frágil, característica que aproxima o filme de ágar-ágar de filmes de origem fóssil. Além disso, o emprego de glicerol na concentração de 50 % (m/m ágar-ágar) garantiu que a resistência obtida se equiparasse à do LDPE.

Os efeitos da adição de glutaraldeído, com o intuito de aumentar a resistência mecânica e a barreira a água, não se pronunciaram da forma como se esperava. Em boa parte dos ensaios quantitativos, as formulações AGG0 e AGG10 resultaram em propriedades semelhantes entre si ou ainda, como é o caso da absorção de água, o polímero com glutaraldeído teve barreira à água diminuída. Pelos ensaios espectroscópicos e pelas propriedades mecânicas obtidas, não é possível afirmar que houve reticulação das cadeias de ágar-ágar, visto que, não há evidências que corroborem a formação de novas ligações ou de aumento da resistência mecânica pelo

aumento das forças de ligação. Devido a isso e ao fato de o glutaraldeído apresentar toxicidade, não se observam vantagens no emprego dele na formulação dos filmes pelo processo empregado neste trabalho.

Por fim, os filmes com as características apresentadas neste trabalho podem ser utilizados como embalagens sendo necessária uma análise de compatibilidade em comparação com os requisitos de cada aplicação.

6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

O ágar-ágar se apresenta como substância muito versátil para aplicação em filmes poliméricos. Dessa forma, com base no conteúdo discutido neste trabalho, sugere-se alguns tópicos para serem estudados em trabalhos futuros:

- a) Estudar a biodegradabilidade do polímero produzido a partir de ágar-ágar;
- b) Avaliar, de forma quantitativa, o impacto das variações dos parâmetros do processo de secagem nas propriedades do filme;
- c) Quantificar as propriedades do polímero produzido com outras concentrações de glutaraldeído;
- d) Estudar a indução da reação de reticulação com glutaraldeído por meio de tratamentos térmicos no polímero e/ou alterações no pH da solução filmogênica;
- e) Estudar o efeito do uso de outros aditivos e blendas utilizando como matriz o polímero de ágar-ágar;
- f) Realizar simulação numérica para avaliar o comportamento do filme quando aplicado na produção de embalagens;
- g) Avaliar a interação do polímero em contato com alimentos e com outros materiais;
- h) Realizar estudos práticos da aplicação dos filmes a base de ágar-ágar na produção de embalagens.

REFERÊNCIAS

- ANDRIOTTI, J. L. S.; **Técnicas estatísticas aplicáveis a tratamento de informações oriundas de procedimentos laboratoriais**. Porto Alegre: CPRM, 2005.
- ARAKI, C. Structure of the agarose constituent of aga-agar. **Bulletin of the Chemical Society of Japan**, v. 29, n. 4, p. 543-544, 1956.
- ARHAM, R.; MULYATI, M. T.; METUSALACH, M.; SALENGKE, S. Physical and mechanical properties of agar based edible film with glycerol plasticizer. **International food research journal**, v. 23(4), p. 1669-1675, 2016.
- ARMISÉN, R.; GALATAS, F. Agar. *In*: PHILLIPS, G. O.; WILLIAMS, P. A. **Handbook of hydrocolloids**. 2 ed. Cambridge: Woodhead Publishing Limited, 2009. Cap. 4.
- ARMISÉM, R.; GALATAS, F.; *In*: McHUGH, D. J.; **Production and utilization of products from commercial seaweeds**. FAO Fisheries Technical Paper 288 Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 1987.
- ARNOTT, S.; FULMER, A.; SCOTT, W. E.; DEA, I. C. M.; MOORHOUSE, R.; REES, D. A. The agarose double helix and its function in agarose gel structure. **Journal of Molecular Biology**, v. 90, p. 269-284, 1974.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D618-21**: Standard practice for conditioning plastics for testing. 2021.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882-18**: Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. 2018.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM G154-23**: Standard practice for operating fluorescent ultraviolet (UV) lamp apparatus for exposure of materials. 2023.
- ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E96/E96M-22ae1**: Standard test methods for gravimetric determination of water vapor transmission rate of materials. 2023.
- AWADHIYA, A.; KUMAR, D.; VERMA, V.; Crosslinking of agarose bioplastic using citric acid. **Carbohydrate Polymers**, v. 151, p. 60-67, 2016.
- BANKER, G. S. Film coating theory and practice. **Journal of pharmaceutical sciences**, v. 55, n. 1, p. 81-89, 1966.
- BELLAMY, L. J. **The Infra-red spectra of complex molecules**. 3 ed. New York: Halsted Press, 1975.

BIGI, A.; COJAZZI, G.; PANZAVOLTA, S.; RUBINI, K.; ROVERI, N. Mechanical and thermal properties of gelatin films at different degrees of glutaraldehyde crosslinking. **Biomaterials**, v. 22, p. 763-768, 2001.

BISCARAT, J.; CHARMETTE, C.; SANCHEZ, J.; POCHAT-BOHATIER, C. Development of a new family of food packaging bioplastics from cross-linked gelatin based films. **The Canadian Journal of Chemical Engineering**, v. 93, 2015.

CAO, Q.; ZHANG, Y.; CHEN, W.; MENG, X.; LIU, B. Hydrophobicity and physicochemical properties of agarose film as affected by chitosan addition. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 106, p. 1308-1313, 2018.

CROSS, A. D. JONES, R. A. **An introduction to practical infra-red spectroscopy**. 3 ed. New York: Plenum Press, 1969.

DEA, I. C. M.; McKINNON, A. A.; REES, D. A. Tertiary and quaternary structure in aqueous polysaccharide systems which model cell wall cohesion: reversible changes in conformation and association of agarose, carrageenan and galactomannans. **Journal of Molecular Biology**, v. 68, p. 153-172, 1972.

DUCKWOTH, M.; YAPHE, W. The structure of agar: part I. fractionation of a complex mixture of polysaccharides. **Carbohydrate research**, v. 16, p. 189-197, 1971.

ESTADOS UNIDOS. **Lei pública nº 110-234**. H.R.2419 - Food, Conservation, and Energy Act of 2008. 110º Congresso. Disponível em: <https://www.congress.gov/bill/110th-congress/house-bill/2419/text>. Acesso em: 14 mai. 2023.

EUROPEAN BIOPLASTIC. Bioplastics market development update 2022. *In: 17th European Bioplastics Conference*. Berlin: European Bioplastic, 2022. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/market/#>. Acesso em: 07 mai. 2023.

GOHIL, J. M.; BHATTACHARYA, A.; RAY, P. Studies on the cross-linking of poly(vinyl alcohol). **Journal of Polymer Research**, v. 13, p. 161-169, 2006.

GÖNENÇ, I.; US, F. Effect of Glutaraldehyde Crosslinking on Degree of Substitution, Thermal, Structural, and Physicochemical Properties of Corn Starch. **Starch**, v. 71, 2019.

GRAND VIEW RESEARCH. **Bioplastics market size, share & trends analysis report by product (biodegradable, non-biodegradable), by application, by region, and segment forecasts, 2023-2030**. San Francisco: Grand View Research, 2023. Disponível em: <https://www.grandviewresearch.com/industry-analysis/bioplastics-industry>. Acesso em: 27 mai. 2023.

GREENE, J. P. **Sustainable plastics: environmental assessments of biobased, biodegradable, and recycled plastics**. 2 ed. Hoboken: John Wiley & sons Inc., 2023.

GUERRERO, P.; ETXABIDE, A.; LECETA, I.; PEÑALBA, M.; CABA, K. D. L. Extraction of agar from *Gelidium sesquipedale* (Rhodophyta) and surface characterization of agar based films. **Carbohydrate Polymers**, v. 99, p. 491-498, 2014.

HERNÁNDEZ-CARMONA, G.; FREILE-PELEGÍN, Y.; HERNÁNDEZ-GARIBAY, E. *In: DOMÍNGUEZ, H. Functional ingredients from algae for foods and nutraceuticals*. Sawston: Woodhead Publishing Limited, 2013. Cap. 14.

HERNÁNDEZ, V.; IBARRA, D.; TRIANA, J. F.; MARTÍNEZ-SOTO, B.; FAÚNDEZ, M.; VASCO, D. A.; GORDILLO, L.; HERRERA, F.; GARCÍA-HERRERA, C.; GARMULEWICZ, A. Agar biopolymer films for biodegradable packaging: a reference dataset for exploring the limits of mechanical performance. **Materials**, v. 15, publicação 3954, 2022.

HOORNWEG, D.; BHADA-TATA, P. **What a waste: a global review of solid waste management**. Washington, DC: World Bank, 2012.

JEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L. Production, use, and fate of all plastics ever made. **Science Advances**, v. 3, cap. 7, 2017.

JIMENEZ-BARBERO, J.; BOUFFAR-ROUPE; C.; ROCHAS, C.; PÉREZ, S. Modeling studies of solvent effects on the conformational stability of agarobiose and neoagarobiose and their relationship to agarose. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 11, c. 5, p. 265-272, 1989.

KHALIL, H. P. S. A.; SAURABH, C. K.; TYE, Y. Y.; LAI, T. K.; EASA, A. M.; ROSAMAH, E.; FAZITA, M. R. N.; SYAKIR, M. I.; ADNAN, A. S.; FIZREE, H. M.; APRILIA, N. A. S.; BANERJEE, A. Seaweed based sustainable films and composites for food and pharmaceutical applications: A review. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 77, p. 353-362, 2017.

MARASCHIN, N. Ethylene Polymers, LDPE, *In: MARK, H. F. Encyclopedia of Polymer Science and Technology*. 2 ed. New Jersey: John Wiley & Sons, 2002.

MATSUHASHI, T. Agar. *In: HARRIS, P. Food gels*. Barking: Elsevier Science Publishers Ltd, 1990. Cap. 1.

McHUGH, D. J. **A guide to the seaweed industry**. FAO Fisheries Technical Paper 441. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations, 2003.

MERALDO, A. Introduction to Bio-Based Polymers. *In: MERALDO, A. Multilayer Flexible Packaging*. 2 ed. William Andrew Publishing, 2016. Cap. 4.

MOHANTY, A. K.; MISRA, M.; HINRICHSEN, G. Biofibers, biodegradable and biocomposites: an overview. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 276-277, cap. 1, 2000.

NANDA, S.; PATRA, B. R.; PATEL, R.; BAKOS, J.; DALAI, A. K. Innovations in applications and prospects of bioplastics and biopolymers: a review. **Environmental Chemistry Letters**, v. 20, p. 379-395, 2022.

NIAOUNAKIS, M. Definitions of Terms and Types of Biopolymers. *In*: NIAOUNAKIS, M. **Biopolymers: Applications and Trends**. William Andrew Publishing, 2015. Cap. 1.

OUYANG, Q. Q.; HU, Z.; LI, S. D.; QUAN, W. Y.; WEN, L. L.; YANG, Z. M.; LI, P. W. Thermal degradation of agar: Mechanism and toxicity of products. **Food chemistry**, v. 264, p. 277-283, 2018.

PARLAMENTO EUROPEU E CONSELHO DA UNIÃO EUROPÉIA. **Official journal of the European Union**. Regulation (EC) no. 1935/2004 of the European parliament and of the council of the European Union of 27 October 2004 on materials and articles intended to come into contact with food and repealing Directives 80/590/EEC and 89/109/EEC, 2004.

Disponível em: <https://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2004:338:0004:0017:en:PDF>.

Acesso em: 14 mai. 2023

PAVIA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introdução à espectroscopia**. 4 ed. Washington: Cengage Learning, 2010.

PHAN THE, D.; DEBEAUFORT, F.; VOILLEY, A.; LUU, D. Biopolymer interactions affect the functional properties of edible films based on agar, cassava starch and arabinoxylan blends. **Journal of Food Engineering**, v. 90, p. 548-558, 2009.

PLASTICS EUROPE. **Plastics – the facts 2022**. Bruxelas: Plastics Europe, 2022. Disponível em: <https://plasticseurope.org/knowledge-hub/plastics-the-facts-2022/>. Acesso em: 27 mai. 2023.

POZHARITSKAYA, O. N.; SHIKOV, A. N.; DEMCHENKO, D. V.; FLISYUK, E. V.; MAKAROV, V. G. Effect of plasticizers on mixture absorption and mechanical properties of agar films. **Фармация**, v. 16, n. 8, 2017.

REIS, M. A. C. F. M.; OLIVEIRA, R. M. F.; FREITAS, M. F. A.; ALVES, V. M. D; **Fucose-containing bacterial biopolymer**. Depositante: 73100 – Setenta e três mil e cem LDA. WO 2011/073874 A2. Depósito: 10 dez. 2010. Concessão: 23 jun. 2011.

SCOPEL, B. S.; PRETTO, G. L.; CORRÊA, J. I. P.; BALDASSO, C.; DETTMER, A.; SANTANA, R. M. C. Starch-leather waste gelatin films cross-linked with glutaraldehyde. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 28, p. 1974-1984, 2020.

SEO, J. H.; PARK, S. M.; YANG, B. J.; JANG, J. G. Calcined Oyster Shell Powder as an Expansive Additive in Cement Mortar. **Materials**, v. 12, n. 1322, 2019.

SOTHRONVIT, R.; KROCHTA, J. M. *In*: HAN, J. H. **Innovations in food packaging**. Elsevier, 2005. Cap. 23.

SOWKEABKAEW, N. THANOMSILP, C. SUWANTONG, O. A review: starch-based composite foams. **Composites: Part A**, v. 78, p. 246-263, 2015.

SUZUKI, H.; SAWAI, Y.; TAKADA, M. The Effect of Apparent Molecular Weight and Components of Agar on Gel Formation. **Journal of Food science and technology**, v. 7, p. 280-284, 2001.

THE INSIDE PARTNERS. **Agar-agar market forecast to 2028 – COVID-19 impact and global analysis by form (flakes, powder, and others) and application (food & beverages, pharmaceuticals & nutraceuticals, and others)**. The Inside Partners, 2022. Disponível em: <https://www.theinsightpartners.com/reports/agar-agar-market/>. Acesso em 28 mai.2023.

UNITED STATES ENVIRONMENTAL PROTECTION AGENCY (EPA). **Municipal solid waste generation, recycling, and disposal in the United States: facts and figures for 2010**. Washington, DC: United States Environmental Protection Agency (EPA), 2011. Disponível em: https://archive.epa.gov/epawaste/nonhaz/municipal/web/pdf/msw_2010_factsheet.pdf. Acesso em: 27 mai. 2023.

URANGA, J.; NGUYEN, B. T.; SI, T.T.; GUERRERO, P.; CABA, K. D. L. The effect of cross-linking with citric acid on the properties of agar/fish gelatin films. **Polymers**, v. 291, 2020.

WU, Y.; GENG, F.; CHANG, P. R.; YU, J.; MA, X. Effect of agar on the microstructure and performance of potato starch film. **Carbohydrate Polymers**, v. 76, p. 299-304, 2009.

WYPYCH, G. PB 1,2-polybutylene. *In*: WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. Cap. 6

WYPYCH, G. PP Polypropylene. *In*: WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. Cap. 7

WYPYCH, G. LDPE low density polyethylene. *In*: WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. Cap. 8

WYPYCH, G. PE polyethylene. *In*: WYPYCH, G. **Handbook of Polymers**. 2 ed. Toronto: ChemTec Publishing, 2016. Cap. 9

YEOM C.; LEE, K. Pervaporation separation of water-acetic acid mixtures through poly(vinyl alcohol) membranes crosslinked with glutaraldehyde. **Journal of Membrane Science**, v. 109, p. 257-265, 1996).

APÊNDICE A - DETALHAMENTO DAS COMPARAÇÕES ESTATÍSTICAS POR ANOVA, TESTE DE TUKEY E TESTE-T

Tabela 11 – Análise de variância para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da adição de diferentes concentrações de glutaraldeído na formulação dos filmes poliméricos

Fator	p-valor
Espessura	0,002
Solubilidade	0,390
Absorção de água	< 0,001

Fonte: o Autor

Tabela 12 – Teste de Tukey para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da adição de diferentes concentrações de glutaraldeído na formulação dos filmes poliméricos

Fator	p-valor					
	AGG0: AGG5	AGG0: AGG10	AGG0: AGG15	AGG5: AGG10	AGG5: AGG15	AGG10: AGG15
Espessura	0,564	0,010	0,005	0,242	0,157	0,996
Solubilidade	0,993	0,983	0,634	1,000	0,469	0,417
Absorção de água	0,102	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001	< 0,001

Fonte: o Autor

Tabela 13 – Teste-t para avaliação da significância estatística (p-valor < 0,05) da comparação entre filmes sem glutaraldeído (AGG0) e com glutaraldeído (AGG10)

Fator	p-valor
Ângulo de contato	< 0,001
Resistência à tração	0,234
Módulo de elasticidade	0,154
Alongamento na ruptura	0,309
L (cor)	0,005
a (cor)	0,030
b (cor)	< 0,001

Fonte: o Autor

ANEXO A – FICHA TÉCNICA DO ÁGAR-ÁGAR



AGARGEL IND E COM LTDA.
Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350
Distrito Industrial João Pessoa - PB
CEP 58082-801 Brasil

CNPJ 10.575.122/0001-60
Ins Est 16.159.691-6
Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120
(83) 98206-1717

PRODUCT SPECIFICATION DATASHEET - AGAR-AGAR

GENERAL PROPERTIES	PARAMETERS
Appearance	Yellowish inodorous powder
Particle Size	80 Mesh
Moisture	Max. 18 %
Water absorption	Max. 75 cc.
Total Ash	Max. 6.5 %
Acid insoluble ash	Max. 0.5 %
Foreign insoluble matters	Max. 1.0 %
PH	6.0 to 8.0 (1.5% solution at 20°C)
Gel Strength	700 to 1100 g/cm ² (1.5 % solution at 20°C Nikkan)
Viscosity	10 to 100 cps (1.5% solution at 60°C, Brookfield)
Melting point	85° to 95° C
Setting point	32° to 39° C
Solubility	Boiling water
Arsenic	<=3 ppm
Lead	<=5 ppm
MICROBIAL LIMITS	PARAMETERS
Total plate count	< 5.000 UFC / g
Mold & Yeast	< 500 UFC / g
Salmonella	Negative
Coliforms	MPN < 10 UFC/g
PACKING	25 kg net PP woven bag with inner poly bag
SHELF LIFE	24 months
REGULATORY STATUS	FDA MISC, GRAS/FS,GRAS Section 184.1115

ANEXO B – CERTIFICADO DE ANÁLISE DO ÁGAR-ÁGAR



AGARGEL IND E COM LTDA.
Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350
Distrito Industrial João Pessoa - PB
CEP 58082-801 Brasil

CNPJ 10.575.122/0001-60
Ins Est 16.159.691-6
Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120
(83) 98206-1717

CERTIFICADO DE ANÁLISE - AGAR AGAR

DE:	AGARGEL IND. E COM. LTDA
PARA:	
Atn.	
DATA:	09/12/2022
PRODUTO/TIPO	AGAR AGAR / STD
LOTE	221207STD1
DATA DE FABRICAÇÃO	07/12/2022
QUANTIDADE	
VALIDADE	24 Meses
Nº DA NOTA FISCAL	
DATA DE EMISSÃO	

Produto: AGAR-AGAR EM PÓ Grau Alimentício Classe: Aditivo alimentar e Coadjuvante de Tecnologia	Dispensado de registro conforme Resolução Anvisa RDC Nº 27 de 06/08/2010. Aditivo Alimentar BPF, INS 406, Classe ESP / EST / EMU / GEL conforme RDC Anvisa nº 45 de 03/11/2010.
---	--

PROPRIEDADES FÍSICO QUÍMICAS	PARÂMETROS	MEDIDO
Aparência	Pó Inodoro, levemente amarelado	Conforme
Granulometria	Mesh 80	Conforme
Umidade (%)	Máx. 18%	12,00
pH (sol. 1,5% a 20 °C)	6,0 a 8,0	7,00
Força de gel (g/cm²)* (sol. 1,5% a 20 °C)	> 900 g/cm²	980
Viscosidade (Cps)** (sol. 1,5% a 60 °C)	10 a 100 cps	50
Solubilidade	Água em ebulição	Passa

* Medição de força de gel pelo método Nikkan ** Medição da Viscosidade por viscosímetro Brookfield

PROPRIEDADES MICROBIOLÓGICAS	PARÂMETROS	MEDIDO
Total de Microrganismos Aeróbios Mesófilos	< 5000 ufc/g	Conforme
Bolores e Leveduras	< 500 ufc/g	Conforme
Coliforme	NMP < 10 ufc/g	Conforme
Samonella	Ausente em 25 g	Ausente


ARMAZENAGEM	Manter em local fresco e seco, evitar exposição à luz Manter em embalagem original devidamente lacrada
--------------------	---

Agargel Ind. e Com. Ltda.

VENDAS: Rua Visconde de Inhauma, 296 CEP 04145-030 Saúde São Paulo-SP Tel (11)5594-7585 / 5594-6316
FABRICA: Rua Agr Almerindo Luiz da Silva, 1350 CEP 58082-801 Distrito Industrial João Pessoa-PB Tel (83)3233-1120

vendas@agargel.com.br
www.agargel.com.br

ANEXO C – FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ) DO ÁGAR-ÁGAR

	AGARGEL IND E COM LTDA. Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350 Distrito Industrial João Pessoa - PB CEP 58082-801 Brasil	CNPJ 10.575.122/0001-60 Ins Est 16.159.691-6 Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120 (83) 98206-1717
---	---	---

FICHA DE INFORMAÇÕES DE SEGURANÇA DE PRODUTO QUÍMICO (FISPQ)

Data de publicação:	01/03/2005	PRODUTO:	AGAR-AGAR
Data de revisão:	10/06/2021	Nº do Doc:	Agar-FISPQ-021Por

SEÇÃO 1 – IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO E DA EMPRESA

IDENTIFICAÇÃO DO PRODUTO

Nome do Produto: AGAR-AGAR
Sinônimos: Agar, Agar-Agar flake, Agar-Agar Gum, Bengal, Bengal Gelatin, Bengal Isinglass, Ceylon, Ceylon Isinglass, Chinese Isinglass, Gelose, Japan Agar, Japanese Isinglass, Seaweed Isinglass, Chinese Gelatin, Japanese Gelatin, Chinese moss, Kanten

Peso Molecular: Não aplicável
Fórmula Química: Não aplicável
Nº do Registro EINECS: 232-658-1
Nº do Registro CAS: 09002-18-0
Nº do Registro NIOSH / RTECS: AW7950000

IDENTIFICAÇÃO DA EMPRESA

Razão Social: AGARGEL INDÚSTRIA E COMÉRCIO LTDA.
Endereço: Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350 Distrito Industrial
Cidade: João Pessoa - PB
País: Brasil
Tel: 55-(83) 3233-1120
Email: vendas@agargel.com.br
WebSite: www.agargel.com.br

SEÇÃO 2 – COMPOSIÇÃO E INFORMAÇÃO SOBRE OS INGREDIENTES

Registro EINECS	Registro CAS	Nome científico	Porcentagem
232-658-1	09002-18-0	Agar-Agar	100%

SEÇÃO 3 – IDENTIFICAÇÃO DE PERIGOS

Normalmente não é perigoso para simples manuseio. Entretanto, boas práticas laboratoriais devem sempre ser seguidas.

EFEITOS POTENCIAIS A SAÚDE

Inalação: Não há efeito adverso à saúde humana por inalação. Pode causar irritação das vias respiratórias. Não é esperado apresentar qualquer perigo à saúde.

Ingestão: Não é esperado apresentar qualquer perigo à saúde ao ser ingerido. A ingestão de grandes quantidades pode causar irritação do trato digestivo e flatulências.

Contato com a Pele: Não é esperado apresentar qualquer perigo à saúde a partir do contato com a pele ao ser manuseado.

Contato com os Olhos: Não é esperado apresentar qualquer perigo à saúde. Pó pode causar irritação dos olhos.

Exposição Crônica: Nenhum efeito adverso esperado.

Agravamento de Condições Pré-Existentes: Nenhuma informação encontrada.

VENDAS Rua Visconde de Inhauma, 296 CEP 04145-030 Saúde São Paulo-SP Tel (11)5594-7585 / 5594-6316
 FABRICA Rua Agr Almerindo Luiz da Silva, 1350 CEP58082-801 Distrito Industrial João Pessoa-PB Tel (83)3233-1120

vendas@agargel.com.br
www.agargel.com.br



AGARGEL IND E COM LTDA.
Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350
Distrito Industrial João Pessoa - PB
CEP 56082-801 Brasil

CNPJ 10.575.122/0001-80
Ins Est 16.159.691-6
Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120
(83) 98206-1717

SEÇÃO 4 – MEDIDAS DE PRIMEIROS SOCORROS

Inalação: Não é esperada nenhuma medida de primeiros socorros. Remova para ar fresco e arejado. Receber atendimento médico em caso de dificuldades respiratórias.

Ingestão: Não é esperada nenhuma medida de primeiros socorros. Se grandes quantidades forem ingeridas/engolidas, oferecer água para beber e procurar assistência médica.

Contato com a Pele: Não é esperada nenhuma medida de primeiros socorros. Lavar a região atingida com água e sabão. Procurar assistência médica em caso de irritações.

Contato com os Olhos: Não é esperada nenhuma medida de primeiros socorros. Lavar bem com água corrente, levantando as pálpebras ocasionalmente. Procurar assistência médica caso ocorra irritações.

SEÇÃO 5 – MEDIDAS DE COMBATE A INCÊNDIO

Fogo: Não é considerado um risco de incêndio.

Explosão: Não é considerado um risco de explosão.

Extinção do Fogo: Usar qualquer meio adequado para extinguir fogo.

Informação Especial: Usar equipamento de proteção adequado para combater o incêndio.

SEÇÃO 6 – MEDIDAS DE CONTROLE PARA DERRAMAMENTO OU VAZAMENTO

Ventile a área do vazamento ou derramamento. Usar equipamento de proteção apropriado como especificado na SEÇÃO 8. Aspirar ou varrer material derramado e colocar em recipiente de descarte adequado. Aspirar ou varrer com pano úmido pode ser adequado para evitar a dispersão de pó.

SEÇÃO 7 – MANUSEIO E ARMAZENAMENTO

Armazenar em local fresco, seco e arejado longe de materiais incompatíveis. Manter afastado de materiais oxidantes. Lavar bem após uso.

SEÇÃO 8 - EXPOSIÇÃO / PROTEÇÃO PESSOAL

Limite de Exposição Aérea: Não estabelecido.

Sistema de Ventilação: Não é esperado necessitar ventilação especial.

Respiradores Pessoais: Não se espera o uso máscara respiratória.

Proteção da Pele: Usar luvas protetoras e vestuário de proteção adequado.

Proteção dos Olhos: Usar óculos de segurança química. Manter lavadores de olhos e chuveiro na área de trabalho.

Outros Equipamentos de Proteção: Use procedimentos seguros de manuseio de laboratório

SEÇÃO 9 – PROPRIEDADES FÍSICAS E QUÍMICAS

PROPRIEDADES GERAIS

Aparência	Branco a levemente amarelado e inodoro.
Granulometria	80 Mesh all pass
Umidade	Max. 18 %
Cinzas Totais	Max. 6.5 %
pH	6.8 a 7.0
Força de Gel	700 a 1000 g/cm ² (solução 1,5 % a 20°C)
Viscosidade	30 a 100 cps (solução 1,5 % a 60°C)
Ponto de fusão	85° a 92° C
Ponto de solidificação	32° a 45° C
Solubilidade	Água fervente
Arsênico	Max. 3 ppm
Metais pesados	Max. 10 ppm
Chumbo	Max. 5 ppm



AGARGEL INDE COM LTDA.
Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350
Distrito Industrial João Pessoa - PB
CEP 58082-801 Brasil

CNPJ 10.575.122/0001-80
Ins Est 16.159.691-6
Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120
(83) 98206-1717

SEÇÃO 10 – ESTABILIDADE E REAÇÃO

Instabilidade: Estável sobre condições normais de uso e armazenagem.

Decomposição de Produtos Perigosos: Dióxido de carbono e monóxido de carbono podem se formar quando aquecido até a decomposição.

Polimerização Perigosa: Não irá ocorrer.

Incompatibilidades: Incompatível com agentes oxidantes fortes.

Condições a Evitar: Acumulo de pó, umidade, excesso de calor e oxidantes fortes.

SEÇÃO 11 – INFORMAÇÃO TOXICOLÓGICA

Acredita-se apresentar um risco insignificante à saúde. Propriedades toxicológicas não foram investigadas profundamente.

Rtecs #: AW7950000 – Agar-Agar

Dados toxicológicos

ORL-RAT LD50 11000 mg kg⁻¹

ORL-MUS LD50 16000 mg kg⁻¹

ORL-RBT LD50 5800 mg kg⁻¹

ORL-HAM LD50 6100 mg kg⁻¹

Somente dados específicos da RTECS (Registry of Toxic Effects of Chemical Substances) foram apresentados aqui. Para obter todos os dados, referir-se ao registro do produto na RTECS

SEÇÃO 12 – INFORMAÇÃO ECOLÓGICA

Destino Ambiental: Nenhuma informação encontrada.

Toxicidade Ambiental: Nenhuma informação encontrada.

SEÇÃO 13 – CONSIDERAÇÕES SOBRE O DESCARTE

Tudo que não pode ser aproveitado ou reciclado deve ser administrado em instalações adequadas e aprovadas de eliminação de resíduos. Processar, usar ou contaminar esse produto pode mudar as opções de gerenciamento de resíduo. As regulamentações estaduais e locais podem diferir das regulamentações federais. Descartar a embalagem e o conteúdo de acordo com as regulamentações federais, estaduais e locais.

SEÇÃO 14 – INFORMAÇÕES SOBRE TRANSPORTE

Não regulamentado.

SEÇÃO 15 – INFORMAÇÕES REGULATÓRIAS

FCC – Food Chemicals Codex III Monographs – Pg 11 – Agar

USP – Official Monographs for NF XVII – Pg 1897 – Agar

FDA – Agar-Agar, 21 CFR 184.1115, #57,912.15, 1980



AGARGEL INDE COM LTDA.
Rua Agricultor Almerindo Luiz da Silva, 1350
Distrito Industrial João Pessoa - PB
CEP 58082-801 Brasil

CNPJ 10.575.122/0001-80
Ins Est 16.159.691-6
Tel (83) 3233-1120 / 98135-1120
(83) 98206-1717

SEÇÃO 16 – OUTRAS INFORMAÇÕES

Avaliações NFPA: Saúde: 0 Inflamabilidade: 0 Reatividade: 0

Uso do produto:

Reagente Laboratorial, aditivo alimentício ou industrial.

As informações contidas nesta Ficha de Informação de Segurança de Produtos Químicos correspondem a dados coletados em diversas referências de conceituada credibilidade, e refletem nosso melhor conhecimento para manuseio deste produto sobre condições normais. A nossa empresa não oferece garantias a respeito das informações aqui apresentadas. Portanto, as informações devem ser utilizadas como referencial, sujeito a questionamentos, não podendo a nossa empresa se responsabilizar por qualquer dano que eventualmente venha a ocorrer pelo uso dessas informações.