

# Bioplastics

B R A Z I L

Congresso internacional sobre materiais  
plásticos compostáveis e de fonte renovável

## **Anais do Bioplastics Brazil 2023**

**26 e 27 de abril de 2024**

**Vol. 1 - 2023**

## **DESENVOLVIMENTO DE BIOFILMES A PARTIR DO ALBEDO DA CASCA DA LARANJA (*Citrus sinensis*): UMA ALTERNATIVA SUSTENTÁVEL PARA EMBALAGENS ATIVAS.**

*Clarissa Rodrigues de Souza, Thays Almeida da Silva<sup>1</sup> e Luisa Luz Marçal<sup>2</sup>*

Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Nilópolis, Brasil,  
clarirsouz@gmail.com

<sup>1</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Nilópolis, Brasil,  
thays6353@gmail.com

<sup>2</sup>Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro, Nilópolis, Brasil,  
luisa.marcal@ifrj.edu.br

### **RESUMO**

Um dos aspectos relacionados à resistência quanto a implementação total no mercado dos bioplásticos se dá pelo custo elevado de produção. Neste contexto muitas pesquisas são direcionadas para a exploração de novas alternativas de fontes renováveis, como o uso de amido de milho ou mandioca, por ser um polímero facilmente encontrado em grãos. Mas futuramente isso pode contribuir para competitividade quanto ao uso para consumo alimentício e produção de bioplásticos. Com base nisso, por meio de estudos acadêmicos e visando uma inovação da biomassa precursora, desenvolveu-se nesta pesquisa a utilização de uma matéria-prima de reuso (albedo da laranja). O albedo é um subproduto de uma significativa produção brasileira (suco de laranja) e aplicado neste trabalho como base para a implementação de uma alternativa sustentável e economicamente viável para a produção de materiais biosustentáveis, biodegradáveis, e mais baratos, visando a aplicação inicial em embalagens ativas. Dividiu-se a metodologia em três principais estudos: 1) a produção simplificada de uma biomassa a partir do albedo da laranja (*Citrus sinensis*) com a quantificação dos teores de compostos fenólicos, importantes antioxidantes naturais, via análises espectrofotométricas; 2) o desenvolvimento de biofilmes a partir dessa biomassa, com e sem uso de aditivos e 3) a avaliação da biodegradação dos protótipos. Os resultados preliminares demonstram que todos os métodos propostos para a produção da biomassa resultaram em produtos finais com preservação dos fenólicos, apresentando concentração acima de 522,3mg/100g (ou 297,6mgGAE/L), similar ao encontrado na literatura para a casca da laranja (250<x< 300,0mgGAE/L) e superior à outros cítricos como a polpa da acerola (449,63mg/100g) e o albedo de outras laranjas, como a *Citrus ourantifolia* (159,29mg/100 g). Quanto a produção de biofilmes, obteve-se em torno de 150 protótipos finais (entre filmes e peças), onde 66,7% dos 138 testados foram aprovados nos critérios de aspectos físicos, resistência, deformidade e menor porcentagem de matéria prima utilizada. Todos os aprovados apresentaram uma boa estabilidade, superior a um ano, boa resistência térmica, contudo solubilidade parcial em água. Quanto à durabilidade dos produtos, notou-se que o tempo exposto ao ambiente não confere mudanças negativas à aparência física e ao odor. Já para o estudo de resistência física, obtiveram-se resultados de força (3,32-11,61MPa) e de deformação específica (11,66-19,69%) que foram satisfatórios e próximos em resistência de um bioplástico comercial (PB: 14,00MPa) e melhor do que um plástico comercial em termos de deformação menor (PP: 23%). Quanto à biodegradação em solo, avaliou-se a decomposição inicial dos protótipos em um tempo



inferior a 14 dias, se destacando como vantajoso por sofrer compostabilidade doméstica, diferente dos polímeros convencionais. Até o momento, o projeto se apresenta com um grande potencial no desenvolvimento de uma alternativa sustentável, que gera um produto biodegradável e de baixo custo por meio da matéria prima de reuso, demonstrando a importância da pesquisa aplicada. A pesquisa resultou em uma Patente e há a perspectiva de outra além da finalização da caracterização dos fenólicos presentes na biomassa, os testes de biodegradação aprofundados e a aplicação dos biofilmes em embalagens ativas.

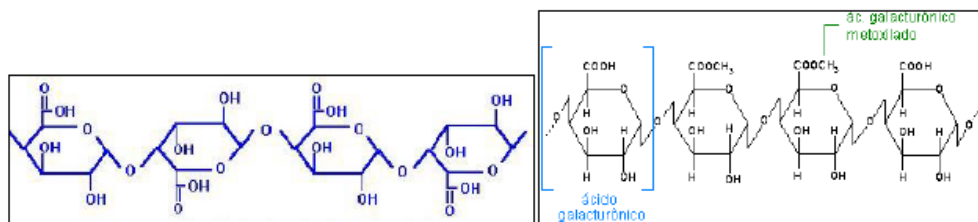
**Palavras-chave:** Biofilmes, Biomassa, Embalagens Ativas.

## 1. INTRODUÇÃO

O interesse do mercado global em BIOPLÁSTICOS é crescente e extremamente otimista e deverá continuar nos próximos anos [1–4]. Apesar de ainda apresentar custos de produção superiores aos polímeros convencionais, estes materiais designados como “biodegradáveis” têm sido objeto de extensas pesquisas [2–11]. A utilização de subprodutos obtidos na indústria de alimentos tem se tornado um importante ponto de partida, devido à possibilidade de aproveitamento econômico e importância ecológica na remoção de resíduos [5,7,12]. Materiais como proteínas (colágeno, glúten e zeínas), polissacarídeos (alginato, amido, quitosana e celulose) e gomas (de origem vegetal ou microbiológica), são encontrados em uma série de subprodutos alimentícios, e têm sido historicamente as matérias-primas mais avaliadas para o processamento de plásticos biodegradáveis [9].

A pectina (PEC) (**Figura 1**), destaque nesta proposta de estudo, é um polissacarídeo coloidal natural encontrado na parede celular de diversos vegetais. É hidrossolúvel com função aglutinante, e espessante abundante nas paredes primárias de frutos, especificamente em frutas cítricas (como laranja, maracujá, maçã, dentre outras). É denominada ácido poligalacturônico, podendo estar parcialmente esterificada com grupos metoxila. É muito utilizada no preparo de geleias e alimentos similares. Esse material tem se mostrado uma alternativa para a fabricação de bioplásticos [9].

Embora apresente propriedades físico-químicas (mecânicas, térmicas e de barreira) inferiores se comparadas com polímeros sintéticos, estudos apontam que o incremento de nanopátulas (como quitosana, colágeno, etc) contribui efetivamente no reforço para as propriedades das embalagens biodegradáveis [8–11].



**Figura 1.** Fórmula estrutural da Pectina (ácido poligalacturônico) (à esquerda). Fórmula estrutural da Pectina parcialmente esterificada (ácido galacturônico metoxilado) (à direita).

A proposta de pesquisa deste projeto engloba a preocupação acadêmica de gerar estudos e propostas viáveis embasados nas três esferas: *academia-comunidade-empresa*, que contribuam para a confecção de produtos finais que possam auxiliar de forma significativa para uma futura diminuição (ou substituição) do uso dos plásticos convencionais, através do

uso de materiais que seriam descartados, e a preocupação de conscientizar a comunidade sobre a responsabilidade social e ambiental de cada indivíduo em torno do uso indiscriminado de plásticos e materiais não renováveis (principalmente em locais distantes dos grandes centros, como a baixada fluminense, onde se encontra a instituição de pesquisa).

Neste contexto, divide-se essa proposta em três grandes pontos: **a.** desenvolvimentos voltados para a produção simplificada e caracterização de uma biomassa rica em pectina (BMP); **b.** desenvolvimentos voltados para a confecção de filmes que possam ser usados como películas ativas; **c.** avaliação da biodegradação dos materiais obtidos.

## *1.1. Pectina (Pec)*

A literatura já apresenta diferentes formas de extração de pectina de diversas fontes naturais. Baseado no albedo da casca de laranja destacam-se extrações aquosas [13], uso de soluções diluídas de ácido cítrico [14] e extrações fortemente ácidas [15].

Nesta proposta de pesquisa, objetivou-se realizar adaptações da literatura [13–15] visando de forma sustentável (utilizando nenhum ou pouco solvente orgânico) a obtenção da matéria prima de interesse.

O interesse maior na pectina se baseia na possibilidade de extrai-la em grande quantidade do albedo da laranja e este é subproduto descartado de uma produção brasileira significativa, que é a produção de suco de laranja (o Brasil é responsável por 53% da produção mundial e 80% do comércio internacional desse produto, tendo os resíduos da laranja utilizados principalmente como complemento para ração animal) [16]. Esta proposta de pesquisa se torna uma importante alternativa para o albedo descartado. Futuramente, a aproximação com o comércio local (restaurantes e lanchonetes) e/ou grande empresas produtoras de sucos poderiam resultar em parcerias promissoras.

## *1.2. Avaliação da formação de filmes*

A literatura apresenta vários relatos do uso de pectina como incremento na produção de biofilmes como por exemplo:

- ✓ Estudos recentes sobre a fabricação de filmes bionanocompósitos à base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos [8]
- ✓ Estudos que determinam as características físicas e químicas da farinha de resíduo de laranja [12]
- ✓ Estudos que utilizam pectina da casca de romã como emulsificantes eficazes [17]
- ✓ Estudos de revisão, como os que demonstram filmes e revestimentos à base de polissacarídeo para embalagens de alimentos [18]

Além disso, há vários relatos para a exploração de diversos materiais vegetais (MV) utilizados como carga, como mamão [19], casca de batata [20], milho [21,22] etc.

Investigou-se neste trabalho, por experimentação, o uso do próprio albedo da laranja como carga na formação dos filmes e o uso de plastificantes (como a glicerina).

É importante mencionar que uma proposta do trabalho é utilizar a glicerina produzida a partir de óleo de soja reutilizado (podendo tornar a instituição de pesquisa um ponto de coleta de óleo usado e produzir, em paralelo, sabão para a comunidade – fortalecendo a relação academia – comunidade). Ou poderá ser obtida em futuras parcerias com empresas

(ou instituições) de produção de biodiesel. A crescente produção de biodiesel no Brasil vem gerando um aumento da oferta de glicerina, co-produto deste processo, e esforços tem sido direcionados para pesquisas que visem descobrir novas aplicações para tal subproduto [23] (parcerias como esta fortaleceriam a relação academia – empresa). Produzir para, e com as três esferas *academia-comunidade-empresa*, produtos de importância ambiental reforça o conceito de sustentabilidade e enfatiza a importância e interesse deste trabalho.

### *1.3. Biodegradação em solo*

Os polímeros, sejam de origem natural ou sintética, apresentam tempos variáveis para a biodegradação. Para que um plástico seja considerado biodegradável, ele precisa se degradar dentro de um período de tempo que não pode exceder a 180 dias, de acordo com as normas internacionais [24]. Lima (2017) [25], apresenta uma importante contribuição para a literatura, através de um estudo interessante que demonstra formas de acompanhar o processo de biodegradação qualitativamente (visual e através de um microscópio eletrônico de varredura (MEV)) e quantitativamente (perda de massa). Propõe-se utilizar inicialmente este trabalho como base para o desenvolvimento de uma avaliação comparativa de biodegradação dos materiais produzidos e de plásticos comumente utilizados. Por fim, objetiva-se buscar laboratórios certificados para a avaliação da biodegradabilidade dos protótipos finais.

## **2. OBJETIVO**

### *2.1 Objetivo geral*

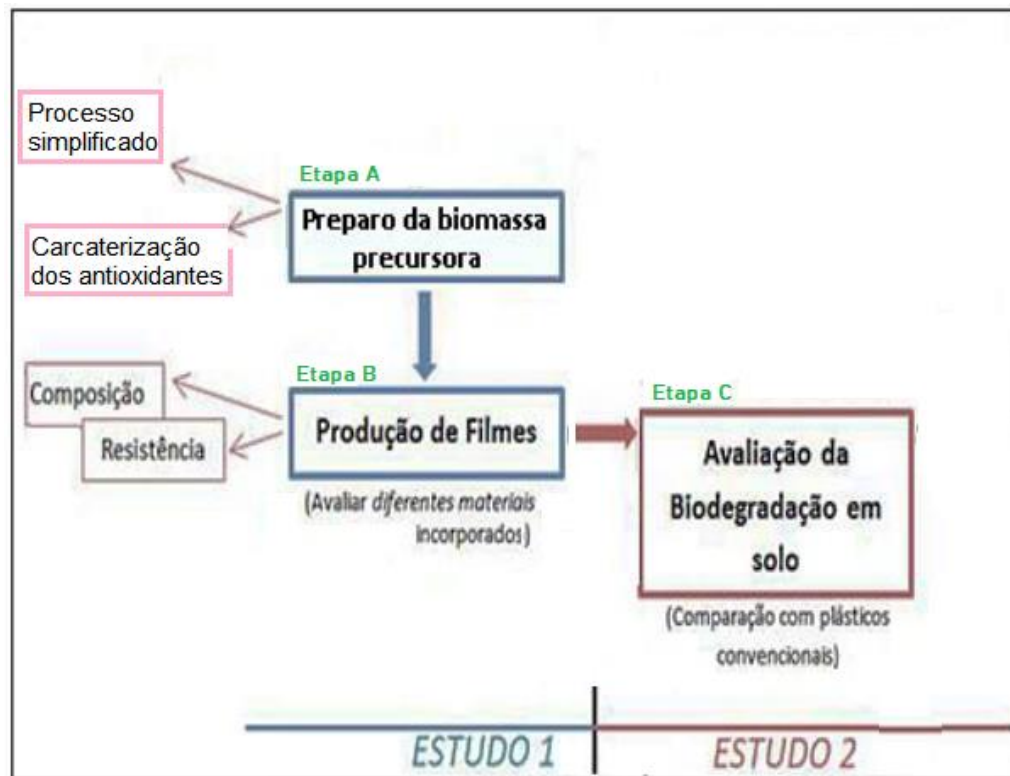
O trabalho objetiva desenvolver através de um processo simplificado e uso de material de reuso um produto final (bioplástico), visando não só uma alternativa para o uso abusivo de plásticos, mas também uma contribuição para a melhoria na formação acadêmica e conscientização social e ambiental de alunos e comunidade através da pesquisa aplicada.

### *2.2 Objetivos Específicos*

- a) Desenvolver um processo simplificado de formação de uma biomassa precursora e sua caracterização quanto aos compostos antioxidantes presentes;
- b) Desenvolver a produção de filmes – (útil para a produção de películas ativas);
- c) Avaliar a biodegradação em solo dos materiais produzidos em comparação com plásticos convencionais.

## **3. MÉTODOS E MATERIAIS**

Subdivide-se este projeto em dois estudos principais: **estudo 1**, produção de filmes (subdividido em duas etapas, A e B) e **estudo 2**, avaliação da biodegradação dos filmes produzidos (etapa C). O **esquema 1** demonstra essa subdivisão proposta.



Esquema 1. Estudos e etapas propostas neste trabalho

### 3.1 Estudo 1 – Etapa A

Desenvolveu-se no trabalho um método alternativo e simplificado de produção da biomassa a partir do albedo da laranja, subproduto fornecedor da PEC. Produziu-se uma biomassa do albedo da laranja, rica em PEC, nomeada de BMP, com economia de etapas, menos gastos, e de forma sustentável, sem adição de ácidos fortes e gastos com grandes quantidades de solventes (álcool).

Realizou-se inicialmente a produção de um caldo de albedo aquoso, a partir do albedo removido da casca da laranja pêra (*Citrus sinensis*), sob uma faixa de pH 2,0-3,5, em meio ácido cítrico proveniente da polpa do limão. A PEC gelificada, ao invés de isolada foi incorporada ao próprio albedo reutilizado, que funcionou como um “reforço”. Posterior segue-se com congelamento e liofilização desse caldo, obtendo-se por fim um pó amarelo que é passado em um moinho de impactos, para padronizar o tamanho das partículas.

A laranja pêra (*Citrus sinensis*), faz parte dos Citros que se apresentam como importantes fontes de vitaminas e fibras. Além disso é reconhecida por conter metabólitos secundários incluindo uma variedade de antioxidantes fitoquímicos como ácido ascórbico, compostos fenólicos, flavonoides e limonoides. Neste contexto, optou-se por realizar a quantificação dos compostos fenólicos presentes na biomassa após o processo de sua produção via análises espectrofotométricas. A capacidade antioxidante das biomassas foi feita em solução de etanol usando reagente de *Folin-Ciocalteu* pelo método de Gomes *et. al* (2015) adaptado. As amostras foram preparadas e medidas separadamente em duplicatas. A quantificação visou garantir que o processo não interferiu na perda das propriedades antioxidantes de interesse. Para isso, realizou-se três diferentes abordagens de biomassa

produzida, como pode ser observado na **Tabela 1**. Para fins de comparação realizou-se ainda as análises também no albedo triturado e liofilizado, chamado neste trabalho de MP.

**Tabela 1: Diferentes abordagens no preparo das biomassas BMPA, BMPB e BMPC.**

<b>Biomassas produzidas</b>	<b>Característica</b>
Biomassa tradicional (BMPA)	Caldo de albedo preparado a partir de 6 laranjas Pêra
Biomassa com tempo (BMPB)	Caldo de albedo preparado a partir de 6 laranjas Pêra após 4 dias reservados em geladeira.
Biomassa com casca (BMPC)	Caldo de albedo preparado a partir de 6 laranjas Pêra sem remover a casca.

### 3.2 Estudo 1 – Etapa B

A formação de biofilmes foi realizada pelo método *casting* a partir da BMP (inicialmente utilizou-se somente BMPA) em diferentes proporções em misturas aquosas com a presença plastificante, com ou sem aditivos, sob temperatura e tempo de mistura controlados, com posterior secagem por tempo determinado.

Incorporou-se a BMP produzida em formulações de 25mL, contendo água, diferentes porcentagens da BMP (que variou de 3, 6, 9 e 12%) e 1% do plastificante glicerina (GL). Testou-se também o uso de aditivos Goma de Guar (GG, 0,5%), Estereato de Magnésio (EM, 0,5%) e os dois juntos GG + EM. Aquece-se a mistura até a faixa de 70°C, que sob agitação constante após 10-20 minutos está pronta para ser vertida em recipientes coletores. Utilizou-se placas de petri de 9cm de diâmetro. Colocou-se os biomateriais em estufa, sob aquecimento de 40-48°C, que após 24h estão secos e finalizados. A temperatura neste caso é fundamental para evitar a proliferação de microorganismos no material no período de secagem (que ocorre em condições ideais de meio orgânico e temperaturas em torno de 38°C).

Dentre os testes realizados nos filmes preparados, destaca-se o de solubilidade em água e resistência térmica, além da resistência física (força e deformação específica), este último utilizando a máquina universal de testes (equipamento Dinamômetro, de marca e modelo *Emic DL2000*). Segundo a norma ASTM D882-10, sob condições controladas de teste e uso de corpos de prova (com padrão nas dimensões), avalia-se parâmetros como: rigidez e tenacidade, o módulo de elasticidade e a energia necessária para ruptura da amostra. Para isso preparou-se corpos de prova, em triplicata, de 9 cm de altura por 2 cm de largura. Marcou-se os corpos de prova com numerações de 1 a 3, e uma reta a partir de 2 cm em cima e em baixo (espaço suficiente para ser posicionado as garras de fixação do equipamento de testes, resultando em 5 cm de altura total de filme analisado – **Figura 2**).

Uma linha de aplicação destes filmes preparados será para embalagens ativas. Acredita-se que a forte presença de antioxidantes nos filmes produzidos acarretará na função de proteção de alimentos, como frutas e vegetais, interagindo com o produto acondicionado e liberando substâncias que favorecem o aumento da estabilidade. Os materiais ainda estão sendo testados em laboratório mas a perspectiva é aplicá-los como filmes protetores de frutas e verduras e observar se haverá a redução das populações de fungos na superfície dos produtos ou a melhoria da conservação ao longo do tempo.





Figura 2. Preparação dos corpos de prova para as análises.

### 3.3 Estudo 2

O estudo da avaliação da biodegradação realizado foi preliminar e qualitativo. Utilizaram-se copos descartáveis de 12 cm, preenchendo  $\frac{3}{4}$  da sua capacidade de terra. A terra utilizada foi baseada no estudo de Lima (2017) [25].

No solo foram enterradas, em duplicata previamente pesadas, pequenos corpos de prova dos protótipos produzidos e de bioplásticos disponíveis no mercado. As amostras foram deixadas enterradas por um prazo de 60 dias, sendo a cada 3 dias um copo era retirado para análise.

A análise da degradação consistiu em verter em peneiras o conteúdo dos copos, onde a terra foi retirada e os materiais avaliados visualmente. Inicialmente foi feita a avaliação apenas qualitativa e registrado por meio de fotos. Futuramente a validação do potencial biodegradável será feita quantitativamente, pela pesagem dos materiais retirados dos testes. Pretende-se ainda realizar a caracterização dos materiais por MEV (microscópico eletrônico de varredura), fazendo uma análise comparativa dos biomateriais antes e depois de serem enterrados.

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Estudo 1- Etapa A

Com a biomassa obtida pelo método simplificado concretiza-se um processo de aproveitamento econômico, viável e altamente versátil aplicável em uma série de formulações para produção de bioplástico. Obteve-se aproximadamente 34g (18%) de 185g de albedo utilizado, referente à 6 laranjas. O pó amarelado rico em pectina (**Figura 3D**) obtido é estável por um período maior (superior à 6 meses, sob resfriamento de 0-4°C ou superior à 1 ano em dessecador) do que a PEC pura isolada (que comumente se dá em torno de 2-3 meses sob resfriamento de 0-4°C.).





Figura 3. Resultado das etapas de produção da biomassa precursora (BMP). A. Caldo de albedo. B. Congelado. C. Liofilizado. D. Pó triturado final.

Quanto a quantificação dos compostos fenólicos, os extratos foram preparados (Figura 4) e a análise espectrofotométrica realizada. É possível observar na Tabela 2, as concentrações das duplicatas de cada biomassa preparada e do albedo puro, além dos erros estimados. De acordo com a análise estatística descritiva aplicada à ciência e tecnologia de alimentos, o erro do coeficiente de variação aceitável deve estar abaixo de 10%. Portanto os resultados apontam pra análises coerentes e satisfatórias.



Figura 4. Figura ilustrando extratos avolumados em balões volumétricos de 50 mL. Biomassa com o tempo (BMPB), à esquerda, e biomassa com a casca (BMPC), à direita

Tabela 2: Resultados das concentrações e erros estimados em cada extrato utilizando duplicatas de MP (albedo triturado), BMPA (biomassa tradicional), BMPB (biomassa com o tempo) e BMPC (biomassa com a casca).

Teste de Folin para fenólicos livres								
Amostras MP	Massa (g)	Abs	[ ] Eq. Ác. Gál mg/L	[ ] Eq. Ác. Gál mg/mL	[ ] Eq. Ác. Gál mg/100g	Média (mg/100g)	D. P.	CV
MP1	2,5	0,27	745,5	18,638	745,5	725,4	28,4	4%
MP2	2,5001	0,261	705,4	17,634	705,3			
Amostras BPA	Massa (g)	Abs	[ ] Eq. Ác. Gál mg/L	[ ] Eq. Ác. Gál mg/mL	[ ] Eq. Ác. Gál mg/100g	Média (mg/100g)	D. P.	CV
BPA	2,5002	0,161	258,9	12,946	517,8	522,3	6,3	1%
BPA'	2,5002	0,162	263,4	13,170	526,7			
Amostras BPB	Massa (g)	Abs	[ ] Eq. Ác. Gál mg/L	[ ] Eq. Ác. Gál mg/mL	[ ] Eq. Ác. Gál mg/100g	Média (mg/100g)	D. P.	CV
BPB	2,5003	0,185	366,1	18,304	732,1	741,0	12,7	2%
BPB''	2,5	0,187	375,0	18,750	750,0			
Amostras BPC	Massa (g)	Abs	[ ] Eq. Ác. Gál mg/L	[ ] Eq. Ác. Gál mg/mL	[ ] Eq. Ác. Gál mg/100g	Média (mg/100g)	D. P.	CV
BPC	2,5002	0,216	504,5	25,223	1008,8	973,1	50,5	5%
BPC''	2,5002	0,208	468,8	23,438	937,4			

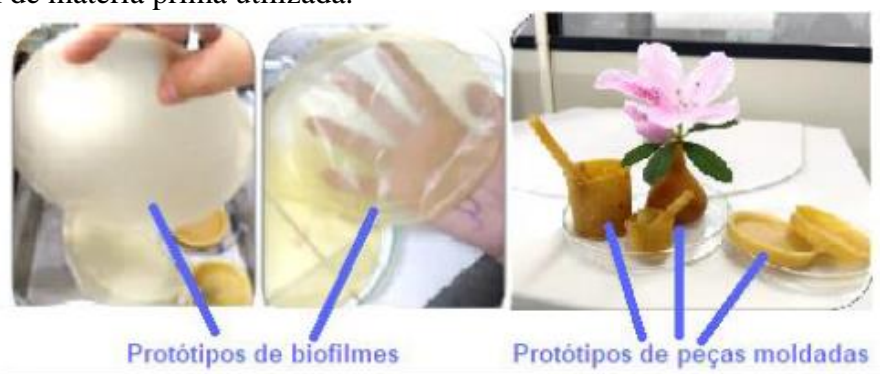
Os resultados mostram que o procedimento simplificado de preparo da biomassa precursora, não acarreta em perdas significativas na concentração de fenólicos livres. Nota-se

que para BMPB tem sua quantidade preservada e em BMPC é possível observar um aumento (devido a presença da casca) comparando-se com albedo tritirado (MP). Já para BMPA, houve uma pequena perda da concentração de fenólicos em comparação com MP, mas ainda assim, é significativamente superior aos valores encontrados na literatura para o albedo da laranja lima [26] (159,29 mg/100g), a casca de alguns cítricos [27] como o limão (124,63 mg/100g), a toranja (55,88 mg/100g) e a polpa do caju [28] ( $165,07 \pm 4,10$  mg/100g), além de uma concentração equivalente à casca da laranja pera [29] ( $250 < x < 300,0$  mg GAE/L).

Tais resultados se mostram interessantes se pensarmos em uma futura aplicação como películas ativas além de aumentar o interesse na identificação destes fenólicos, via HPLC.

## 4.2 Estudo 1- Etapa B

Quanto a produção de biofilmes, obteve-se desde o início do trabalho em torno de 150 protótipos finais (entre filmes e algumas peças moldadas – **Figura 5**), onde 66,7% dos 138 testados foram aprovados nos critérios de aspectos físicos, resistência, deformidade e menor porcentagem de matéria prima utilizada.



**Figura 5.** Figura ilustrando de filmes e peças moldadas no trabalho

Todos os aprovados apresentaram uma boa estabilidade, superior a um ano, e boa resistência térmica, não apresentando fusão em nenhuma das temperaturas testadas (30°C - 180°C). Quanto a solubilidade em água dos biomateriais produzidos (em pH neutro) caracterizou-se como parcial a total, dependendo do tempo de exposição ao líquido. Avaliou-se contato imediato com a água até 6h de exposição ao líquido. Isso concentra os protótipos em aplicações que não sejam líquidas ou que não tenham contato direto com líquidos, apenas aplicações de via seca.

Quanto à durabilidade dos produtos, notou-se que o tempo exposto ao ambiente não confere mudanças negativas à aparência física e ao odor.

Já para o estudo de resistência física, obtiveram-se resultados de força (3,32-11,61MPa) e de deformação específica (11,66-19,69%) que foram satisfatórios e próximos em resistência de um bioplástico comercial (PB: 14,00MPa) e melhor do que um plástico comercial em termos de deformação menor (PP: 23%).

A **Tabela 3** apresenta os resultados de tração (força máxima (N) e deformação específica (%)) para os biofilmes iniciais, onde utilizou-se porcentagem de BMP de 2, 6, 8, 10 e 20%, e variou-se a porcentagem de glicerol de 1, 2 e 10%. Nota-se que o percentual de glicerol usado na composição do produto final emite um resultado de maior deformação específica (27-35%) com pouca força utilizada (3-14N) nas formulações com maior porcentagem de GL (veja os resultados em GL10). Já as com menor porcentagem de GL (GL<1 e GL2), são notáveis menores

deformações específicas (15-23%) e maior resistência (força variando de 0,5-33N). Nota-se ainda, que nos filmes de menor % de glicerol (<1% e 2%) a maior a porcentagem de BP torna mais resistente o material com deformações semelhantes, como pode ser observado em BP9% (GL<1), BP10% e BP20% (GL2) (com força máxima de 18N, 20N e 33N, respectivamente, e deformações 22%, 21% e 15%, respectivamente).

Tais resultados apontaram para padronizar o uso de glicerol em 1%, e explorar uso de diferentes aditivos visando melhorar ainda mais a resistência dos biofilmes. Utilizou-se 1% de gelatina, 0,5% de estearato de magnésio (EM) e 1% de goma guar (GG). O uso destes aditivos é baseado em estudos [29,30] que demonstram o uso destes materiais como aditivos em formulações de biofilmes, conduzindo a melhores resultados de estrutura e força dos protótipos finais.

**Tabela 3: Resultados obtidos de espessura e teste de tração para biofilmes iniciais comparados a PP e PB.**

Aspectos físicos segundo método de ensaio ASTM D882 -500 e norma ASTM 882 (média de triplicatas para os materiais produzidos).				Espessura dos biomateriais (mm) (média de três pontos de triplicatas)
Nome	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação específica (%)	
BP06GL<1	12,599 ± 0,6	8,302 ± 0,5	15,11 ± 1,4	0,165
BP09GL<1	18,592 ± 2,7	11,909 ± 2,1	22,30 ± 2,4	0,365
BP02GL2	0,599 ± 0,1	1,199 ± 0,1	15,02 ± 1,6	0,088
BP06GL2	12,373 ± 0,7	6,302 ± 0,6	15,17 ± 1,5	0,170
BP08GL2	12,601 ± 1,7	8,401 ± 1,1	23,30 ± 1,4	0,347
BP10GL2	20,201 ± 3,7	10,100 ± 1,8	21,87 ± 2,4	0,377
BP20GL2	33,350 ± 8,5	9,559 ± 2,5	15,58 ± 4,8	0,717
BP06GL10	3,355 ± 0,6	1,278 ± 0,3	30,28 ± 4,5	0,540
BP10GL10	3,859 ± 1,1	1,344 ± 0,2	35,55 ± 4,8	0,765
BP20GL10	14,260 ± 0,9	3,915 ± 0,5	27,42 ± 2,8	0,818
*PP	—	17,401 ± 3,9	23,00 ± 0,5	—
**PB	—	14,002 ± 0,6	5,00 ± 2,5	—

As novas formulações, com glicerina m 1%, conduziram a biofilmes finais mais reprodutíveis e com resultados físicos interessantes. Nota-se na **Tabela 4** que a adoção de menor porcentagem de glicerol usado na composição do produto final (1%), emite resultados semelhantes em deformações específicas mesmo com diferentes porcentagens de Biomassa Precursora (BP) e diferentes aditivos, e são consideradas deformações pequenas (variação de 11-19%) em comparação com os resultados anteriores dos biofilmes iniciais (observados na **Tabela 3**) que variaram de 15-35%. Percebe-se ainda que os novos biofilmes se deformaram menos do que filmes comerciais, como PP (23% de deformação específica), mas ainda superior em comparação com biodegradáveis comerciais, como PB (5%).

Quanto a força, notou-se uma resistência muito maior nos biofilmes atuais (22-182 N) (**Tabela 4**) do que comparando-se com os biofilmes iniciais preparados (0,5-33 N) (**Tabela 3**). Nota-se uma resistência maior nos protótipos com maior % de BP (como em BP12 (12% de BP),

com 163 N, em comparação com BP3 (3% de BP), com 22 N). Os de 6% e 9% de BP também apresentaram resistência interessante. Quanto ao uso dos aditivos, nota-se que a adição de gelatina e EM foram os que resultaram em menor auxílio na resistência dos filmes finais (com 96 N e 76 N, para as formulações de 12% de BP com EM (BP12EM0,5) e gelatina (BP12Gel01) respectivamente) em comparação com a formulação sem aditivo (12% de BP (BP12) com 163 N).

O uso de goma isolada não resulta em uma melhor resistência do biofilme (como visto em BP12GG01, com 139 N) em comparação com a formulação sem aditivo (BP12), mas se apresenta muito superior às formulações com aditivos gelatina e EM.

Já a formulação com Goma + EM, apresentou um resultado de resistência bastante elevado (182 N, para BP12EM0,5GG01), tendo destaque para esses aditivos em conjunto em comparação com todos os biofilmes avaliados.

Em comparação com as amostras comerciais, a resistência dos biofilmes novos desta pesquisa se aproximou mais do plástico biodegradável (PB) (mas ainda se manteve levemente inferior) enquanto se manteve ainda menor do que um PP. Mas avalia-se estes resultados como bons a promissores quando podem ser pensados em aplicações que necessitem de uma resistência média (como um PB) e com deformação baixa (melhor que um PP), como em embalagens, filmes, películas protetoras e afins.

**Tabela 4: Resultados obtidos de espessura e teste de tração para biofilmes novos comparados a PP e PB.**

Aspectos físicos segundo método de ensaio ASTM D882 -500 e norma ASTM 882 (média de triplicatas para os materiais produzidos).				Espessura dos biomateriais (mm) (média de três pontos de triplicatas)
Nome	Força Máxima (N)	Tensão Máxima (MPa)	Deformação específica (%)	
BP03	22,07 ± 3,15	4,07 ± 0,48	17,37 ± 0,632	0,272
BP06	72,79 ± 3,84	8,80 ± 0,90	18,57 ± 1,45	0,415
BP09	111,9 ± 10,44	9,13 ± 0,30	16,86 ± 1,52	0,614
BP12	163,00 ± 14,66	10,67 ± 0,91	17,73 ± 1,43	0,764
BP03EM0,5	18,71 ± 0,67	3,32 ± 0,21	17,35 ± 1,18	0,282
BP06EM0,5	69,25 ± 13,91	8,40 ± 1,80	15,03 ± 3,19	0,413
BP09EM0,5	67,33 ± 14,13	7,00 ± 1,89	11,80 ± 2,90	0,487
BP12EM0,5	96,84 ± 23,32	7,26 ± 1,75	12,97 ± 3,02	0,667
BP03Gel01	24,48 ± 3,34	4,299 ± 0,19	17,28 ± 0,52	0,284
BP06Gel01	33,95 ± 1,88	4,788 ± 0,53	16,78 ± 0,94	0,356
BP09Gel01	72,24 ± 14,38	7,145 ± 2,06	16,80 ± 4,18	0,516
BP12Gel01	76,21 ± 36,33	5,898 ± 2,46	11,66 ± 5,30	0,642
BP03GG01	24,48 ± 3,15	4,30 ± 0,48	17,28 ± 0,63	0,263
BP06GG01	49,73 ± 7,30	7,047 ± 0,59	18,95 ± 2,34	0,352
BP09GG01	73,56 ± 5,73	7,494 ± 0,74	16,51 ± 0,63	0,487
BP12GG01	139,50 ± 48,40	10,250 ± 2,70	13,12 ± 5,00	0,675
BP03EM0,5GG01	45,13 ± 6,29	7,873 ± 1,03	19,69 ± 2,27	0,287
BP6EM0,5GG01	76,98 ± 10,61	9,237 ± 1,41	15,22 ± 2,31	0,417
BP09EM0,5GG01	147,90 ± 12,10	10,870 ± 0,97	14,56 ± 1,29	0,681
BP12EM0,5GG01	182,00 ± 8,75	11,610 ± 0,96	15,79 ± 1,10	0,786
*PP	---	17,401 ± 3,9	23,00 ± 0,5	---
**PB	---	14,002 ± 0,6	5,00 ± 2,5	---



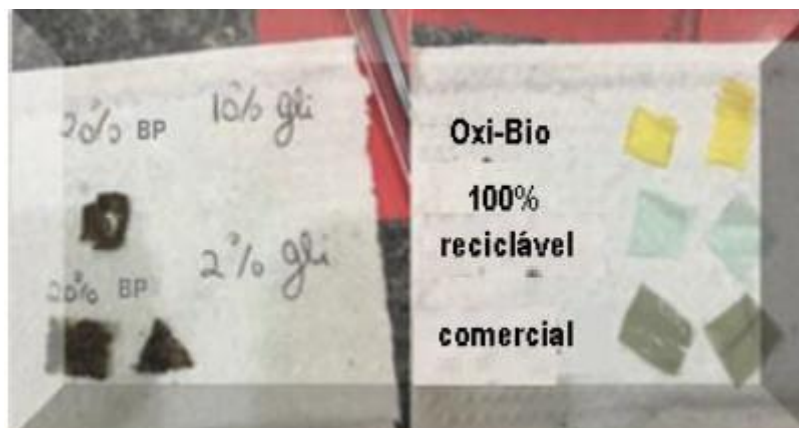
A partir de tais resultados, e pensando em uma aplicação real (para fins de mercado), é importante levar em consideração que para a produção em larga escala é desejável a obtenção de um material resistente, que seja produzido com a menor quantidade de matéria-prima possível e menos aditivos (o que diminui o custo), reprodutível e com propriedades finais ajustadas para se ter uma alta estabilidade por mais tempo. Isso foi alcançado com êxito nesta pesquisa, por meio dos protótipos desenvolvidos com quantidade pequena de plastificante (1% de glicerol) e variação quanto a quantidade de biomassa utilizada (3%-12%), que mesmo nas maiores proporções, ainda assim, correspondem a pequenas quantidades para utilização de uma formulação final comercial, onde ambos apresentam alta estabilidade. Neste sentido, obtém-se destaque para os resultados observados nas reproduções das formulações utilizando-se da Biomassa Precursora Pura e do incremento de goma+EM (veja **Tabela 4**). Além disso o resultados de tração mostra-se reprodutíveis e até mesmo superiores aos biofilmes produzidos com aditivos isolados, como: Estearato de Magnésio, Gelatina e Goma Guar, respectivamente.

### 4.3 Estudo 2

Em um estudo preliminar realizado dentro do grupo de pesquisa, avaliou-se a biodegradação de alguns biofilmes produzidos, onde estes foram comparados a bioplásticos comerciais. Realizou-se o enterramento de corpos de prova dos filmes preparados previamente selecionados, nas porcentagens: 2, 6, 8, 9, 10 e 20% de BMP.

Ao todo as amostras foram deixadas enterradas por um período de 60 dias, sendo observado que os biomateriais produzidos degradaram-se em um curto tempo (menor que 15 dias) sob condições de decomposição doméstica. Enquanto todos os outros avaliados não degradaram neste tempo.

A **Figura 6**, mostra os corpos de prova observados em 7 dias de enterramento. Nota-se alguns corpos de prova dos filmes desta pesquisa (à esquerda) já estão quase desintegrados.



**Figura 6. Monitoramento qualitativo dos corpos de prova, sob enterramento.**

Após 15 dias já não se obteve amostras visíveis e inteiras para serem fotografadas. Isso já demonstra uma vantagem grande para os biomateriais produzidos em comparação com os comerciais comparados, porém, ainda demanda mais estudos (qualitativos e quantitativos, que são perspectivas deste trabalho).

## 5. CONCLUSÕES

O resultados desse trabalho apontam para a importância da pesquisa aplicada e o quanto é necessário promover educação ambiental, produzir baseado em reaproveitamento de forma sustentável e pensar em soluções promissoras porém buscando a conscientização de ações conjuntas entre academia, indústrias e consumidores.

Ainda há muitos pontos e perspectivas para continuação no trabalho, mas especificamente no que norteia a temática dos bioplásticos o presente projeto demonstra-se fundamental visando a implementação de alternativas que se tornem mais baratas dos que as já existentes no mercado, no que tange a linha de desenvolvimento de novos bioplásticos e recuperação de resíduos. Os estudos até o momento vêm sendo desenvolvidos com impacto positivo, por meio da utilização de matéria-prima residual, submetida a processos simplificados e de rápida execução, com pequeno quantitativo de equipamentos necessários além do uso mínimo de aditivos.

No Estudo 1, a produção de uma biomassa chave para a incorporação em biomateriais finais versáteis foi realizada com êxito. Obteve-se uma biomassa (BMP) em rendimento de 18% (a partir de 185g de albedo precursor) e de maneira simplificada utilizando material de reuso (albedo da laranja, comumente descartado nas indústrias produtoras de suco de laranja). Isso se caracteriza com uma importante forma de economia no reaproveitamento de recursos.

Tendo destaque para as porcentagens de 6% a 12% de BP, com 1% GL, (sem aditivos), em razão do aspecto físico final, menor porcentagem de matéria-prima utilizada e resultado do teste de resistência (N) e deformação final (%) interessantes (72,79 N e 18,57% (para 6% de BP), 111,9 N e 16,86% (para 9% de BP) e 163,00 e 17,73% (para 12% de BP)). Atribui-se tais características, em função da menor presença de aditivo, e consequente, maior interação *pectina-pectina*.

Além disso, a boa resistência térmica, a solubilidade em água e a presença de compostos fenólicos, importantes antioxidantes naturais, preservados no produto final, elevam as possibilidades de aplicações em películas ativas, para finalidades secas.

Quanto ao Estudo 2, a biodegradabilidade em solo inferior a 14 dias se torna uma vantagem dos biomateriais produzidos, ainda mais por ter ocorrido por compostabilidade doméstica.

Atualmente alguns ajustes são necessários, bem como o aprofundamento e realização de alguns testes que ficaram como perspectivas nesta proposta

Porém, o projeto já caracteriza-se como uma alternativa sustentável, por promover a implementação da química verde, em sua produção e a possibilidade de geração de um produto final mais barato, com valor agregado. Tendo forte interesse da aproximação com indústrias e empresas visando estudos de maior escala e aplicabilidade de mercado.

É importante mencionar que uma patente (BR 10 20200 16902-5) de produto e processo dos produtos finais referente a essa pesquisa foi submetida e uma segunda está sendo escrita focada na biomassa e sua aplicação na produção de bioplásticos.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] Martelli, M. R., Barros, T. T. & Assis, O. B. G. Filmes de polpa de banana produzidos por batelada: Propriedades mecânicas e coloração. *Polímeros Ciência e Tecnologia* 24, 137–142 (2014).
- [2] Clemente, E., Flores, A. C., Rosa, C. I. L. F. & Oliveira, D. M. Características da farinha de resíduos do processamento de laranja. *Revista Ciências Exatas e Naturais* 14, 257–269 (2012).

- [3] Kumar, M., Mohanty, S., Nayak, S. K. & Rahail Parvaiz, M. Effect of glycidyl methacrylate (GMA) on the thermal, mechanical and morphological property of biodegradable PLA/PBAT blend and its nanocomposites. *Bioresource Technology* 101, 8406–8415 (2010).
- [4] G. F. Brito, P. Agrawal, E. M. Araújo, T. J. A. Mélo. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. *Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes* 6.2, 127–139 (2011).
- [5] Alexandrino, A. M., Faria, H. G. de, Souza, C. G. M. de & Peralta, R. M. Aproveitamento do resíduo de laranja para a produção de enzimas lignocelulolíticas por *Pleurotus ostreatus* (Jack:Fr). *Ciência e Tecnologia de Alimentos* 27, 364–368 (2007).
- [6] Lorevice, M. V., Otoni, C. G., de Moura, M. R. & Mattoso, L. H. C. BIOPLÁSTICOS COMESTÍVEIS DE PECTINA E NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA. 5 (2015).
- [7] SANTANA, M. F. S. Caracterização físico-química de fibra alimentar de laranja e maracujá. (Universidade Estadual de Campinas, 2005).
- [8] Melo, P., de Moura, M. R. & Aouada, F. A. Fabricação de filmes bionanocompósitos à base de pectina e polpa de cacau com potencial uso como embalagem para alimentos. *Química Nova* (2016). doi:10.21577/0100-4042.20160188
- [9] Martelli, M. R., Barros, T. T. & Assis, O. B. G. Filmes de polpa de banana produzidos por batelada: Propriedades mecânicas e coloração. *Polímeros Ciência e Tecnologia* 24, 137–142 (2014).
- [10] Lorevice, M. V., Moura, M. R. de & Mattoso, L. H. C. NANOCOMPOSITE OF PAPAYA PUREE AND CHITOSAN NANOPARTICLES FOR APPLICATION IN PACKAGING. *Química Nova* (2014). doi:10.5935/0100-4042.20140174
- [11] Hosseini, S. F., Zandi, M., Rezaei, M. & Farahmandghavi, F. Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: Preparation, characterization and in vitro release study. *Carbohydrate Polymers* 95, 50–56 (2013).
- [12] Clemente, E., Flores, A. C., Rosa, C. I. L. F. & Oliveira, D. M. Características da farinha de resíduos do processamento de laranja. *Revista Ciências Exatas e Naturais* 14, 257–269 (2012).
- [13] Campos, R. D. S. EXTRAÇÃO AQUOSA DE PECTINA A PARTIR DO BAGAÇO DA LARANJA. 43
- [14] Zanella, K. EXTRAÇÃO DA PECTINA DA CASCA DA LARANJA-. 110 (2013).
- [15] Sthel, M. S., Muniz, E. P., Proveti, J. R. C. & Porto, P. S. S. SECAGEM E EXTRAÇÃO DE PECTINA DO ALBEDO DA CASCA DE LARANJA. in *Anais do X Congresso Brasileiro de Engenharia Química* 445–449 (Editora Edgard Blücher, 2014). doi:10.5151/chemeng-cobec-ic-02-ft-026
- [16] Rezzadori, K. & Benedetti, S. Proposições para Valorização de Resíduos do Processamento do Suco de Laranja. *São Paulo* 11 (2009).
- [17] Yang, X. *et al.* Pomegranate peel pectin can be used as an effective emulsifier. *Food Hydrocolloids* 85, 30–38 (2018).
- [18] Cazón, P., Velazquez, G., Ramírez, J. A. & Vázquez, M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocolloids* 68, 136–148 (2017).
- [19] Otoni, C. G. *et al.* Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids* 41, 188–194 (2014).
- [20] Rodrigues, K. PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICO A PARTIR DA CASCA DA BATATA. in *XI Semana de Extensão, Pesquisa e Pós-Graduação* 8 (2015).
- [21] Fakhouri, F. M. BIOPLÁSTICOS FLEXÍVEIS E BIODEGRADÁVEIS À BASE DE AMIDO E GELATINA. (Tese, Universidade Estadual de Campinas, 2009).
- [22] Arquinto, J. *et al.* PRODUÇÃO DE BIOPLÁSTICO UTILIZANDO A PALHA DE MILHO COMO REFORÇO. in *Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência do Materiais* 12 (2018).
- [23] Pinheiro, R. S. IMPACTOS DA PRODUÇÃO DE GLICERINA DERIVADA DE BIODIESEL EM OUTROS SETORES: UM ESTUDO MULTI-CASOS. 11
- [24] Paoli, M.-A. D. *DEGRADAÇÃO E ESTABILIZAÇÃO DE POLÍMEROS*. 2a versão on-line, (Editada por João Carlos de Andrade, 2008).
- [25] Daniele Rosendo de Lima. Biodegradação de luvas de látex de borracha natural. (Dissertação de mestrado, Universidade do Estado do Rio de Janeiro, 2017).
- [26] Silva, A. F. Qualidade de frutos da laranjeira 'mimo-do-céu' (*Citrus cinensis* L. Osbeck VA. MIMO), oriundos de diferentes épocas de colheita. Areia- PB, Centro de Ciências Agrárias, Universidade Federal da Paraíba, 2013, 58p. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Agronomia). Orientador: Profª Silvana de Melo Silva, Ph.D.
- [27] Guimarães, R.; Barros, L.; Barreira, J. C.; Sousa, M. J.; Carvalho, A. M.; Ferreira, I. C. Targeting excessive free radicals with peels and juices of citrus fruits: grapefruit, lemon, lime and orange. *Food Chem Toxicol.*, v. 48, n. 1, p. 99-106. Jan 2010.

- [28] L. M. Vieira et al. Fenólicos totais e a capacidade antioxidante in vitro de polpas de frutos tropicais; Ver. Bras. Frutic., Jaboticabal - SP, v. 33, n. 3, p. 888-897, setembro 2011
- [29] MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; ASSIS O. B. G. Filmes de polpa de banana produzidos por batelada: Propriedades mecânicas e coloração. Polímeros Ciência e Tecnologia, v. 24, n. 1, p. 137-142, 2014
- [30] LEITE, I. DE SÁ; PINTO JR, W. R.; SILVA, L. D. A. Biofilme a partir de gelatina e glicerol com a adição de íons de prata como agente antimicrobiano. Latin American Journal of Energy Research, v. 6, n. 2, p. 1–11, 29 jan. 2020.
- [31] TAIATELE JUNIOR, I. et al. Compostabilidade de embalagens biodegradáveis. Em: Compostagem e vermicompostagem de resíduos sólidos: resultados de pesquisas acadêmicas. 1. ed. [s.l.] Editora Blucher, 2017. p. 109–134.



## ID.BIO.13

# COMPORTAMENTO DE PLÁSTICOS COMPOSTÁVEIS EM DIFERENTES CENÁRIOS DE DEGRADAÇÃO

*Giuliano Picinin Sacerdote, Cristian de Oliveira Romera<sup>1</sup>, Antonio Irineudo Magalhães Júnior<sup>2</sup>*

Earth Renewable Technologies, Curitiba, Brasil, gpicinin@ertbio.com

<sup>1</sup> Earth Renewable Technologies, Curitiba, Brasil, cromera@ertbio.com

<sup>2</sup> Earth Renewable Technologies, Curitiba, Brasil, amagalhaes@ertbio.com

### Resumo

O comportamento de diferentes produtos fabricados a partir de materiais poliméricos compostáveis foi analisado com a alocação de diversas amostras sob diferentes condições de fim de vida (terrário adaptado, composteira industrial e composteira doméstica). Após 3 meses de projeto, atingiu-se uma degradação acelerada dos materiais alocados no terrário e na leira de compostagem industrial. Tais resultados indicam a eficiência dos sistemas com relação à capacidade de degradação de plásticos compostáveis, seguindo critérios impostos pelas normas internacionais de compostabilidade para produtos plásticos.

**Palavras-chave:** bioplásticos compostáveis, compostagem industrial, análise de fim de vida.

## 1. INTRODUÇÃO

### 1.1. Resíduos plásticos – Cenário mundial

À medida em que o aumento da população mundial impulsionou o consumo de produtos industrializados, a demanda por materiais plásticos também cresceu em diversas aplicações. Consequentemente, o volume de resíduos gerados por estes materiais passou a se tornar um problema cada vez mais discutido nas últimas décadas, especialmente devido às suas características físico-químicas, que inviabilizam várias alternativas para seu descarte especialmente quando se tratam de plásticos de origem fóssil.

Em termos quantitativos, estima-se que desde 1950 aproximadamente 8,3 bilhões de toneladas de plástico virgem foram geradas ao redor do mundo, das quais mais de 6 bilhões se tornaram resíduos [1]. Além do descarte em aterros, boa parte deste material acaba chegando aos oceanos, devido ao fato de que os grandes centros populacionais se encontram próximos a eles. Segundo o relatório de 2021 do Programa das Nações Unidas para o Meio Ambiente, os materiais plásticos representam 85% do total de resíduos que chega até os oceanos, ocasionando alterações em ecossistemas marinhos, desaparecimento de espécies, contaminação de alimentos de origem oceânica, além de uma série de prejuízos econômicos aos países [2].

Indicando uma relação direta entre a demanda por materiais plásticos e o padrão de consumo da população, um levantamento da fundação alemã Heinrich Boll indicou que a pandemia do coronavírus impulsionou significativamente a demanda por plásticos, especialmente devido ao aumento do consumo de materiais descartáveis e de embalagens de uso único [3].

## ***1.2. Resíduos plásticos – Cenário brasileiro***

No contexto nacional, dados da WWF mostram que com uma produção anual de aproximadamente 11 milhões de toneladas, o Brasil é o 4º país do mundo que mais produz lixo de origem plástica [4]. Desse montante, menos de 2% é reciclado, indicando uma média muito inferior à mundial de 9%. O estudo ainda afirma que cerca de 70% do material é destinado a aterros sanitários e 20% é descartado de maneira irregular.

Em 2010 foi lançada no Brasil a Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS), que entre outros temas, ressalta a importância do reaproveitamento de materiais de origem orgânica através da compostagem [5]. Tal prática diminui a emissão de gás metano à atmosfera, além de reduzir os riscos de contaminação dos solos e corpos hídricos. Neste contexto, o uso de plásticos compostáveis se apresenta como uma solução ambientalmente sustentável, especialmente no que diz respeito ao fim de vida dos materiais poliméricos.

## ***1.3. Bioplásticos Compostáveis***

Segundo a definição da European Bioplastics, um plástico pode ser chamado de bioplástico caso seja produzido a partir de uma fonte natural (biobased), seja biodegradável (pode ser convertido em alguma substância natural a partir da ação de um microrganismo) ou apresente ambas as características [6]. Por sua vez, a compostabilidade de um material plástico é definida a partir de sua capacidade de ser convertido em água, CO<sub>2</sub> e biomassa sob condições específicas, conforme previsto por normas que serão apresentadas na sequência do trabalho. Desta forma, todos os plásticos compostáveis são biodegradáveis, porém nem todos os plásticos biodegradáveis são compostáveis.

Entre as vantagens associadas ao uso de bioplásticos compostáveis é possível citar a redução do volume de resíduos acumulados em aterros e depositados na natureza, o fato de que o uso destes materiais corresponde a uma pegada de carbono significativamente menor quando comparados aos plásticos de origem fóssil, além da possibilidade de uso para substituir plásticos que sejam contaminados ou misturados a resíduos orgânicos, fato que muitas vezes inviabiliza a reciclagem [7].

Por fim, é possível citar algumas aplicações específicas para os bioplásticos compostáveis, como em materiais que normalmente são descartados após apenas um uso (single-use); embalagens que tenham contato com alimentos e conseqüentemente são mais difíceis de serem recicladas; situações nas quais os materiais são difíceis de reciclar devido às suas características físico-químicas, como ocorre com o poliestireno expandido. Desta forma, faz-se possível afirmar que atualmente existem soluções compostáveis para várias aplicações nas quais usualmente são empregados plásticos de origem fóssil, como na obtenção de filmes e filamentos 3D, além de peças obtidas por processos de injeção ou termoformagem [8].

#### ***1.4. Aspectos relacionados à compostagem***

O processo de compostagem pode ser definido como a degradação de materiais de origem orgânica a partir da ação de fatores bióticos e abióticos. A influência dos fatores bióticos se dá com base na atuação de microrganismos (especialmente bactérias aeróbicas) e minhocas. Com relação aos fatores abióticos, os mais influentes durante o processo de compostagem são a temperatura, a umidade e o pH do meio. De maneira simplificada, a compostagem pode ser compreendida como um meio de reciclagem de materiais orgânicos, visto que eles são convertidos em adubo e húmus, ao invés de serem simplesmente destinados a aterros sanitários [9].

Existem duas principais formas a partir das quais o processo de compostagem pode ser conduzido: a vermicompostagem e a compostagem termofílica, sendo a principal diferença entre elas o agente de conversão da matéria orgânica em adubo.

Na vermicompostagem faz-se uso de minhocas que utilizam o material orgânico depositado na composteira como alimento. Assim, após um processo metabólico, a matéria orgânica é convertida em húmus, material extremamente rico em nutrientes e que pode ser empregado como adubo na agricultura. Para que a vermicompostagem seja bem-sucedida, é de extrema importância que o meio seja o mais adequado para o desenvolvimento das minhocas. As condições ideais de controle para isto incluem temperatura amena (entre 20 °C e 25 °C), pH neutro e umidade variando de 70% até 90% [10].

Já na compostagem termofílica, os principais agentes bióticos para conversão da matéria orgânica em nutrientes são as bactérias e outros microrganismos. Usualmente este processo é conduzido em maior escala, devido às condições de controle necessárias para seu desenvolvimento adequado. Por isso, o processo também pode receber o nome de compostagem industrial. Neste tipo de compostagem, a matéria orgânica é usualmente disposta em pilhas (também chamadas de leiras), as quais são periodicamente reviradas, garantindo a homogeneidade do sistema e proporcionando uma troca térmica eficiente. Durante a operação deste tipo de composteira tem-se um aumento gradual da temperatura do sistema devido às atividades metabólicas dos microrganismos envolvidos. Este aumento de temperatura favorece a atividade de bactérias termofílicas, justificando o nome dado ao processo [11].

#### ***1.5. Normas de compostabilidade***

Para que um plástico possa ser definido como compostável, ele deve ser certificado por alguma norma, sendo a EN13432 a mais reconhecida internacionalmente para esta finalidade. A norma foi redigida pelo Comitê Europeu de Normalização e serve como uma ferramenta de padronização, que estabelece uma série de características necessárias que um plástico deve ter para poder ser considerado compostável. Seguem algumas características impostas pela norma [12]:

- Ao menos 90% do material deve ser desintegrado num intervalo de 12 semanas;
- No mínimo 90% da massa do polímero deve ser convertida em CO<sub>2</sub> dentro de 6 meses;
- O teor de metais pesados não deve exceder o limite imposto para cada elemento;

- O substrato no qual o material foi degradado não pode apresentar ecotoxicidade.

Desta forma, de modo a garantir que os produtos estejam conforme às exigências da norma, existem selos emitidos após uma série de testes realizados em laboratórios certificados. Entre os mais conhecidos neste meio estão os selos de compostabilidade industrial e a certificação de origem natural emitidos pelo TÜV Austria, empresa especializada na inspeção e certificação de normas aplicadas a diferentes segmentos industriais.

## **2. OBJETIVO**

Considerando um cenário ideal, todos os materiais oriundos de resinas compostáveis deveriam ser coletados e destinados a composteiras industriais, nas quais se tem um meio com condições ótimas para a sua degradação. Porém, devido às questões de infraestrutura e de costume dos consumidores boa parte destes materiais não são adequadamente descartados após seu uso, especialmente no Brasil. Neste contexto, desenvolveu-se um estudo no qual produtos de diferentes linhas da Earth Renewable Technologies, empresa especializada na produção e comercialização de resinas poliméricas compostáveis, foram expostos a condições distintas de fim de vida, para analisar o comportamento dos produtos e o impacto ambiental associado às diferentes condições de descarte. As condições testadas foram: terrário adaptado, vermicomposteira doméstica e composteira industrial.

## **3. MÉTODOS E MATERIAIS**

### ***3.1. Terrário Adaptado***

Com o objetivo de visualizar os materiais à medida em que eles são degradados, foi desenvolvido um sistema semelhante a um terrário, utilizando um aquário de vidro de dimensões 36 cm x 50 cm x 33 cm. Para a montagem do sistema foram utilizadas argila expandida e matéria orgânica seca (para o controle de umidade), terra com algumas minhocas e algumas sementes de pitangueira.

Com o intuito de simular as condições de compostagem industrial, desenvolveu-se um sistema de aquecimento interno utilizando um banho termostático a 40 °C. Além disso, aproximando ainda mais o sistema da condição ideal de compostagem industrial, foi programada a adição periódica do aditivo de compostagem Embiotic® da marca Korin. Tal produto é uma mistura de melaço de cana, água e um pool dos microrganismos *Lactobacilos plantarum* ( $10^4$  UFC/mL) e *Saccharomyces cerevisiae* ( $10^3$  UFC/mL) e fornece ao meio matéria orgânica, nutrientes e microrganismos com atividade biológica semelhante aos encontrados em composteiras.

Em uma das faces do terrário foram alocados exemplares de filmes produzidos com os produtos FC 45140 e FC 45028 da ERT, de modo a ser possível visualizar a degradação de cada um deles no decorrer do tempo. Tais produtos correspondem a blendas poliméricas de PLA e PBAT e têm como principal aplicação a fabricação de sacolas e sacos plásticos. O terrário foi regado a



cada 48 horas com aproximadamente 300 mL de água e, a cada duas vezes que o sistema foi regado, aproximadamente 15 mL do produto Embiotic® foi adicionado.

A Figura 1 ilustra o sistema no dia 07/11/2022, data em que ele foi montado.



Fig. 1. Terrário adaptado na data de sua montagem (07/11/2022)

### 3.2. *Composteira Industrial*

De modo a se acompanhar o comportamento dos produtos produzidos a partir das resinas da ERT quando expostos à condição de compostagem industrial, foi firmada uma parceria com a empresa Pluris Ambiental, que presta consultoria ambiental nesta área.

No projeto que está atualmente em execução, foram entregues à Pluris produtos desenvolvidos com materiais de diferentes séries da ERT, para que pudessem ser alocados numa composteira industrial localizada na cidade de Ponta Grossa – PR. Foram enviados ao menos 2 exemplares de cada produto, sendo um deles inteiro e outro fragmentado, para que também pudesse ser analisada a influência deste fator na degradação dos materiais.

Para o desenvolvimento do projeto foi separada e preparada uma leira individual, na qual os produtos da ERT foram alocados na primeira semana de dezembro de 2022 e serão acompanhados ao longo de 6 meses. A relação de todos os materiais alocados na composteira segue disposta na Tabela 1.

Quantidade	Produto
2	Bandejas termoformadas
2	Potes injetados
2	Talheres
2	Frascos injetados
2	Pre roll tubes
2	Garrafas
10	Sacolas
7	Sacos

**Tabela. 1. Relação dos produtos enviados para a compostagem industrial**

Seguindo a metodologia proposta pela Pluris, a leira é homogeneizada semanalmente, de modo a se garantir sua aeração adequada. Ao final do projeto, está prevista a elaboração de um relatório técnico por parte da Pluris, descrevendo todos os resultados obtidos.

A Figura 2 apresenta todos os produtos que foram enviados para a compostagem em Ponta Grossa.



**Fig. 2. Produtos enviados para compostagem industrial**

### 3.3. Composteira Doméstica

Em paralelo ao teste interno com o terrário, também foi adquirido pela ERT um sistema de vermicompostagem para que se pudesse analisar o comportamento de alguns dos nossos materiais quando expostos à situação de compostagem doméstica.

O sistema é composto por 3 baldes, dispostos um acima do outro, cada um com capacidade de armazenamento de 20 L. Os dois recipientes de cima são nomeados digestores, onde as minhocas e a matéria orgânica são alocadas, enquanto o de baixo é o coletor, no qual fica armazenado o líquido gerado durante o processo.

A composteira doméstica foi montada no dia 15/11/2022 e desde então vem sendo alimentada com matéria orgânica, como restos de frutas, legumes e cascas de ovos. À medida em que o material é alocado na caixa digestora, também se adiciona serragem com o intuito de controlar a umidade do sistema e proporcionar as condições ótimas de desenvolvimento das minhocas. Foram adicionados ao sistema fragmentos de filmes produzidos com o FC 45140, além de partes de potes injetados com o material FC 32230 Black, um composto de PLA e fibra natural. De modo a se ter um controle interno, também foram alocados no sistema fragmentos de copos reutilizáveis transparentes fabricados de PLA, bem como cápsulas de café compostáveis. Ambos os produtos não foram fabricados a partir das resinas da ERT. A Figura 2 ilustra o sistema utilizado.



Fig. 3. Sistema de compostagem doméstica montado na ERT

## 4. RESULTADOS

### 4.1 Terrário Adaptado

A Figura 4 apresenta os resultados visuais do avanço do processo de degradação dos materiais alocados no terrário.



Fig. 4. Acompanhamento do terrário

A partir das imagens apresentadas na Figura 4, é possível verificar o avanço acelerado na decomposição dos materiais em pouco menos de 3 meses. A degradação visual do material passou a ser mais intensa principalmente a partir do segundo mês, sendo verificada de maneira mais acentuada no filme produzido com o material FC 45028, localizado à direita das imagens.

A respeito da manutenção do terrário, percebeu-se uma maior compactação da terra ao longo do tempo, especialmente devido à evaporação da umidade presente inicialmente nele. Por isso, periodicamente são adicionadas novas quantidades de terra de modo a deixar o nível de substrato constante. Ademais, foi verificado o crescimento gradual de algumas espécies vegetais, que possivelmente germinaram devido à temperatura do meio ser propícia para seu desenvolvimento.

### 4.2 Composteira Industrial

A respeito da compostagem industrial, a Pluris realizou uma visita à composteira de Ponta Grossa no dia 11/01/2023, cerca de 1 mês após a alocação dos materiais. Nesta visita a leira foi



homogeneizada e, durante este processo, foi possível constatar visualmente o estado de degradação dos materiais.

A avaliação preliminar da degradação em composteira industrial mostrou que o único resquício visual dos materiais enviados pela ERT foram algumas sacolas que foram alocadas propositalmente amontoadas. Com relação aos demais materiais enviados, não foram encontrados visualmente quaisquer resquícios.

As Figuras 5, 6 e 7 foram obtidas na leira de compostagem na data da visita.



**Fig. 5. Processo de homogeneização da leira**



**Fig. 6. Aferição da temperatura da leira**





**Fig. 7. Fragmentos encontrados dos materiais alocados**

### ***4.3 Composteira Doméstica***

Com relação à composteira doméstica, após aproximadamente 3 meses, o primeiro recipiente se encontra parcialmente cheio. De forma a verificar o processo de degradação dos materiais inseridos na composteira doméstica, procedeu-se com uma homogeneização do sistema, com posterior separação das amostras encontradas nele. Durante este processo, foi constatada uma degradação satisfatória da matéria orgânica adicionada, bem como um desenvolvimento adequado das minhocas presentes, potencializando a formação de húmus. A figura 7 ilustra o interior da composteira no dia 28/02/2023.



**Fig. 8. Panorama atual do interior da composteira doméstica**

Por fim, a figura 9 apresenta o estado de degradação dos produtos anteriormente adicionados à composteira doméstica.



**Fig. 9. Estado de degradação verificado nos produtos adicionados à composteira doméstica**

Visto que as condições de operação de uma composteira doméstica são diferentes das de uma composteira industrial, especialmente no que diz respeito à temperatura e aos agentes bióticos presentes, os resultados parciais obtidos estão de acordo com o esperado. Dos produtos adicionados, verificou-se uma degradação parcial apenas no filme formado pelo FC 45140, fato que pode ser justificado pela sua espessura consideravelmente inferior à das demais amostras alocadas no sistema. Conforme proposto anteriormente, o sistema será mantido em operação e o processo de degradação continuará sendo acompanhado, de modo a ser possível traçar um comparativo entre o tempo de degradação dos produtos em situação de compostagem industrial e doméstica.

## **5. CONCLUSÃO**

Os resultados parciais obtidos até o presente momento são promissores, especialmente em relação ao terrário adaptado e à composteira industrial. Visto que as condições de operação destes sistemas são as mais próximas daquelas requisitadas pelas normas de compostabilidade de bioplásticos, tem-se uma indicação de que os materiais estão se comportando conforme o previsto, apresentando uma degradação acelerada, especialmente em comparação ao tempo exigido pela norma EN13432 de 6 meses, tempo esse necessário para se avaliar, posteriormente, o comportamento dos produtos submetidos à compostagem doméstica.

## REFERÊNCIAS

- [1] GEYER, R.; JAMBECK, J. R.; LAW, K. L., “Production, use, and fate of all plastics ever made”, 2017, *Science Advances* v. 3, n. 7.
- [2] UNITED NATIONS ENVIRONMENT PROGRAMME, “From pollution to solution: A global assessment of marine litter and plastic pollution”, 2021.
- [3] FUNDAÇÃO HEINRICH BOLL, “Atlas do Plástico: Fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos”, 2020.
- [4] WORLD WIDE FUND FOR NATURE, “Solucionar a Poluição Plástica: Transparência e Responsabilização”, 2019.
- [5] MINISTÉRIO DO MEIO AMBIENTE, “Política Nacional de Resíduos Sólidos (PNRS)”, 2010.
- [6] EUROPEAN BIOPLASTICS. What are bioplastics? Disponível em: < <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>> Acesso em: 21 jul. 2022.
- [7] ABICOM. Quais são as vantagens do Plástico Biodegradável Compostável? 2022. Disponível em: <<https://abicom.org.br/2022/12/14/quais-sao-as-vantagens-do-plastico-biodegradavel-compostavel/>> Acesso em: 24 fev. 2023.
- [8] ECYCLE. Bioplástico: Conheça Tipos e Aplicações. 2023. Disponível em: <<https://www.ecycle.com.br/bioplastico/>> Acesso em: 24 fev. 2023.
- [9] UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL. Compostagem: Produção de Fertilizantes a partir de Resíduos Orgânicos. 2023. Disponível em: <<https://www.ucs.br/site/midia/arquivos/cartilha-agricultores-compostagem.pdf>> Acesso em 24 fev. 2023.
- [10] RODALE INSTITUTE. Vermicomposting for Beginners. 2016. Disponível em: <<https://rodaleinstitute.org/science/articles/vermicomposting-for-beginners/>> Acesso em 21 jul. 2022.
- [11] URTHPACT. Industrial Composting: What It Is and How It Works. 2017. Disponível em: <<https://www.urthpact.com/industrial-composting-what-it-is-and-how-it-works/>> Acesso em: 21 jul. 2022.
- [12] European Standards. “EN 13432: Requirements for packaging recoverable through composting and biodegradation”, 2000.



## ID N° ID.BIO.6

### ANÁLISE DE SOLUBILIDADE E ESPESSURA DE BIOFILMES A BASE DE CIGARRO, GELATINA E GLICEROL

*Evilon Luiz de Souza Marangon, Gustavo Graciano Fonseca<sup>1</sup>, William Renzo Cortez Vega<sup>2</sup>, Marcelo Fossa da Paz<sup>3</sup>, Alessandra Oliveira da Silva<sup>4</sup>, Rafaela da Silva Cesca<sup>5</sup>*

Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [evilon.luiz@gmail.com](mailto:evilon.luiz@gmail.com)

<sup>1</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [gustavofonseca@ufgd.edu.br](mailto:gustavofonseca@ufgd.edu.br)

<sup>2</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [williamvega@ufgd.edu.br](mailto:williamvega@ufgd.edu.br)

<sup>3</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [marcelopaz@ufgd.edu.br](mailto:marcelopaz@ufgd.edu.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [silva.alessandra@hotmail.com](mailto:silva.alessandra@hotmail.com)

<sup>5</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [rafaela.s.cesca@gmail.com](mailto:rafaela.s.cesca@gmail.com)

## RESUMO

A Polícia Rodoviária Federal (PRF) no ano de 2020 realizou apreensão de cerca de 115 milhões de maços de cigarros contrabandeados, maior volume de sua história. No ano de 2021 foram destruídos cerca de 307 milhões de maços de cigarros, maior volume histórico registrado pela Receita Federal Brasileira (RFB). Para acomodação de outras apreensões na RFB, esse material deve ser destruído rapidamente. Dentre as formas de inutilização, o órgão encaminha o resíduo para produção de adubo. Outra alternativa poderia ser o desenvolvimento de filmes plásticos degradáveis. A aplicação destes materiais depende de sua solubilidade e espessura, entre outras propriedades. A espessura dos filmes é importante pois pode influenciar no desempenho mecânico do filme ou flutuações em propriedades de barreiras. Desta forma, o objetivo do trabalho foi desenvolver filmes utilizando o cigarro como a principal matéria prima e caracterizá-lo quanto à solubilidade e espessura. Para isso, os cigarros inteiros foram submetidos a trituração mecânica com posterior separação de acordo com granulometria por meio de mesa agitado mecânica e peneiras. Também foram aplicados tratamento térmico (121°C, 35 min) e tratamento ácido (ácido sulfúrico 3%) e suas combinações. Assim, obteve-se os seguintes tratamentos; M (mecânico), MTT (mecânico e térmico), MTAT (mecânico, ácido e térmico), S45 (mecânico, com granulometria menor), S123 (mecânico, com granulometria maior), STT123 (mecânico, com granulometria maior e térmico), STAT123 (mecânico, com granulometria maior, ácido e térmico). A cada tratamento foram adicionados gelatina e glicerol por meio da técnica de *casting*. Após produção dos filmes, estes foram submetidos à análise de espessura e de solubilidade em água. As espessuras dos filmes variaram de 0,157±0,013mm (STAT) à 0,297±0,013mm (MTT), sendo estes superiores aos dos PVC comerciais. Em relação à solubilidade em água, M (38,24±0,34), MTT (38,40±0,40), S45 (33,56±1,50), S123 (34,89±0,19) e STT123 (34,28±0,39) apresentaram maior solubilidade que MTAT (20,97±1,14) e STAT123 (27,92±1,56). Concluiu-se que as diferentes variáveis utilizadas na elaboração da matéria prima (cigarro) influenciaram na solubilidade e espessura dos filmes e que os resultados destas propriedades sugerem a utilização dos filmes como embalagens ou bioadesivos.

**Palavras-chave:** Tabaco, Bioplásticos, Resíduo.

## INTRODUÇÃO

Segundo o Atlas de Combate ao Crime da Polícia Rodoviária Federal (PRF), a instituição no ano de 2020 realizou apreensão de cerca de 115 milhões de maços de cigarros contrabandeados, maior número registrado desde o início da série histórica que é de 2001 a 2021 [1]. Esse material apreendido pela PRF é encaminhado a Receita Federal do Brasil (RFB) responsável por sua inutilização. No ano de 2021 esse órgão registrou recorde na destruição de cigarros contrabandeados que foram, conforme dados da instituição, de 9,2 toneladas, que equivalem a 307 milhões de maços de cigarro ou 710 carretas lotadas deste material [2].

A atuação desses órgãos favorece a diminuição da sonegação fiscal, defesa da economia nacional, saúde pública e descapitalização das organizações criminosas que se utilizam de mercados ilícitos para permanecer operante. Para haver continuidade no combate ao ilícito, esse material deve ser destruído rapidamente. Assim, viabiliza a liberação dos armazéns para acomodação de outras apreensões realizadas pelos órgãos de segurança pública.

Existem algumas alternativas usadas pela RFB para inutilização desse material, dentre elas produção de adubo e fertilizantes, bem como a destinação dos filtros do cigarro e papel para reciclagem, etc.

Outra alternativa sugerida é o uso desse resíduo como matéria-prima para filmes biodegradáveis com potencial de aplicação como bioadesivos de liberação rápida de nicotina sem queima para tratamento de tabagismo, bem como defensivo agrícola, já que o cigarro possui em sua composição a nicotina.

Para a elaboração destes filmes é necessário que a estrutura formada tenha propriedades distintas de solubilidade e resistência mecânica. Os polímeros naturais mais utilizados no desenvolvimento de filmes são os polissacarídeos (amido, celulose) e proteínas (colágeno), podendo ser utilizados em combinação para formação de matriz polimérica [3]. Eles têm a característica de se decomporem naturalmente através de processos microbiológicos quando em condições ambientais favoráveis de umidade, temperatura e pressão [4]. Já as propriedades plastificantes possibilitam a formação de filmes biodegradáveis mais flexíveis, dentre os mais utilizados estão os polióis, principalmente o glicerol, sorbitol e xilitol [5].

A técnica de *casting* é o método mais empregado em escala laboratorial para formulação de filmes biodegradáveis [6]. É baseada no espalhamento da solução filmogênica, geralmente em uma placa de vidro, e evaporação do solvente com formação do filme sobre a superfície do substrato. O processo de secagem pode ser acelerado por aquecimento [7].

## OBJETIVO

O objetivo deste trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis a base de cigarro e caracterizá-los quanto à espessura e solubilidade.

## MÉTODOS E MATERIAIS

### *Obtenção da Matéria Prima*

Os maços de cigarro de marcas variadas foram adquiridos no comércio local da cidade de Dourados - Mato Grosso do Sul.

### *Tratamento Mecânico*

Inicialmente os cigarros inteiros (filtro, fumo e papel) foram retirados dos maços e submetidos à trituração em moinho de facas de marca Solab. O material obtido pela primeira trituração foi



submetido ao mesmo procedimento por 5 vezes obtendo material uniforme conforme figura 1. O material triturado foi separado em duas alíquotas nomeadas M e S.

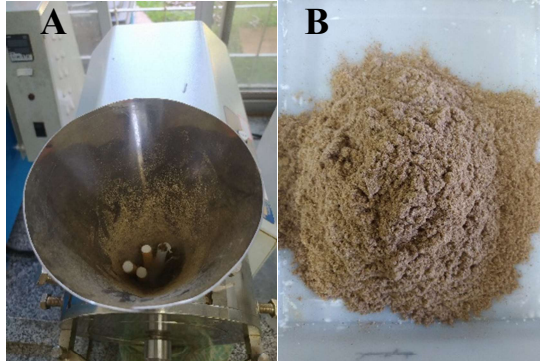


Figura 1. A – Cigarro inteiro sendo triturado em moinho de facas SOLAB; B – Cigarro triturado.

### Separação

Após o tratamento mecânico a amostra S foi submetido a separação utilizando mesa agitadora de marca Matest com peneiras de marca Tamis Produtos Laboratorias LTDA, conforme características descritas na Tabela 1.

Ordem	Código	Abertura ( $\mu\text{m}$ )	Malha/Tyler	Caixilho
1	365298	1180	16	INOX8''x2''
2	365305	600	30	INOX8''x2''
3	361471	150	100	INOX8''x2''
4	365306	75	200	INOX8''x2''
5	Fundo	Fundo	Fundo	-

Tabela 1. Informações das Peneiras utilizadas.

Ao final do processo de agitação mecânica as alíquotas retidas na peneira de ordem 4 e 5 (75  $\mu\text{m}$  e fundo) foram misturadas e armazenadas, sendo nomeada S45. As alíquotas retidas nas peneiras de ordem 1, 2 e 3 (1180, 600 e 150  $\mu\text{m}$ ) foram submetidas novamente ao processo de moagem obtendo um material uniforme nomeado de S123 conforme a Figura 2.

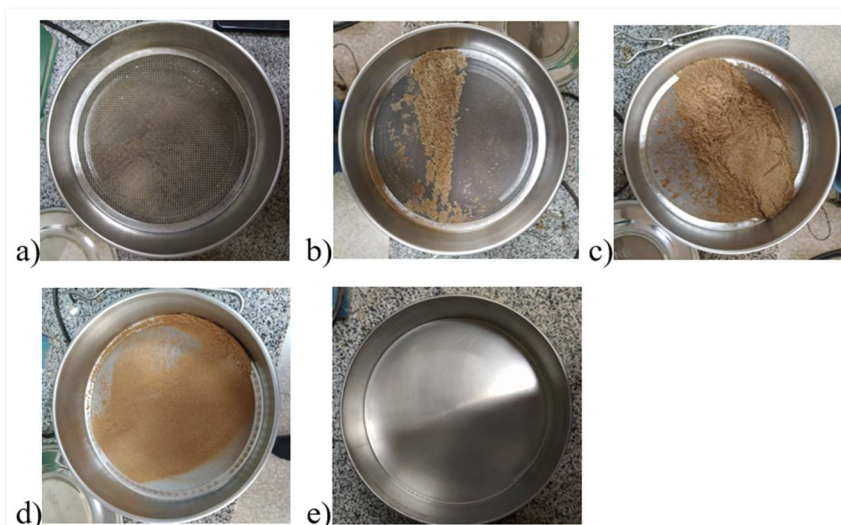


Figura 2. a) abertura da peneira 1180  $\mu\text{m}$  e material; b) abertura da peneira 600  $\mu\text{m}$  e material; c) abertura da peneira 150  $\mu\text{m}$  e material; d) abertura da peneira 75  $\mu\text{m}$  e material; e) fundo e material.

### ***Tratamento térmico (TT)***

Foi adicionada água destilada em dois frascos Erlenmeyer de 250mL contendo material de cigarro (amostras M e S123), na proporção de 1:10 (m/v) de massa seca do material por volume de água destilada. A mistura foi submetida a 121 °C por 35 min em autoclave. Após, as amostras foram secas em estufa a 60°C por 24h. Do tratamento térmico originam-se os tratamentos MTT e STT123.

### ***Tratamento ácido e térmico (TAT)***

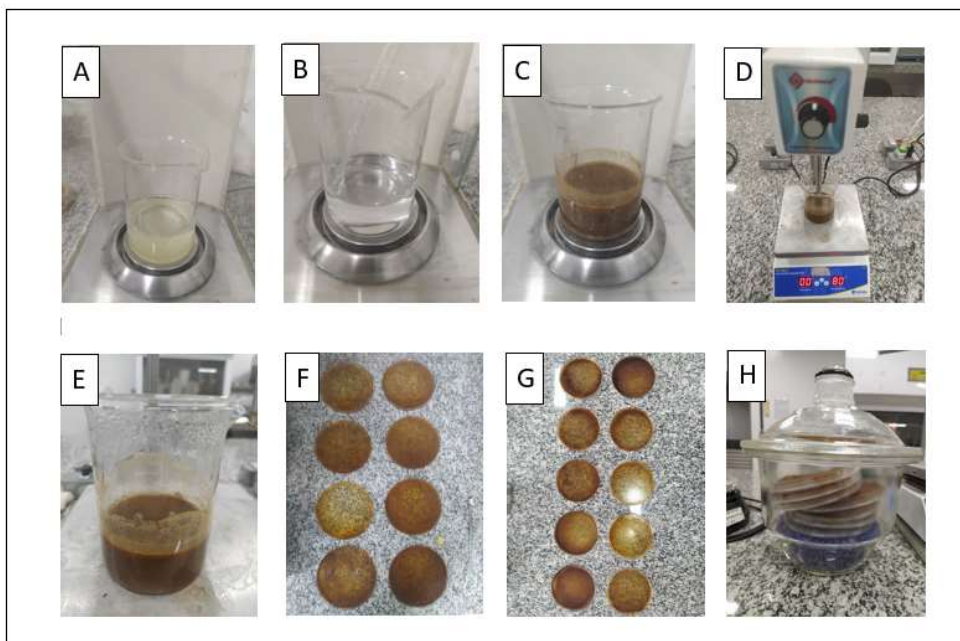
Foi adicionado uma solução de ácido sulfúrico a 3% (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) em dois frascos Erlenmeyer de 250 mL cada um contendo material de cigarro (amostras M e S123), na proporção de 1:10 (m/v) de massa seca do material triturado por volume de solução ácida. O material reagiu por 4 h. Após esse período, a mistura foi submetida a 121 °C por 35 min em autoclave.

Ao final do procedimento foi realizado a neutralização com 5 lavagens sucessivas usando 250 mL de água destilada, por lavagem, passando por filtragem em papel de filtro. O material sólido foi seco em estufa a 60 °C por 24 h. Do tratamento ácido + térmico originaram-se os tratamentos MTAT e STAT123.

### ***Obtenção dos filmes biopoliméricos***

Os filmes foram obtidos pelo método de *casting* em triplicata [8] e preparados com a seguinte formulação, por 100 mL de água destilada: gelatina, 2,5 g; 5 g do material de cigarro (M, MTT, MTAT, S45, S123, STAT123, STT123); 5 g de glicerol.

A solução foi aquecida em chapa de aquecimento a 80 °C por 10 min com agitação mecânica constante. Uma alíquota de 40 mL da solução foi distribuída em cada placa descartável estéril 90x15mm. Os filmes foram secos à temperatura ambiente (25 °C) durante 48h, depois armazenados em dessecador por 24 h e após submetido as análises, conforme Figura 3.



**Figura 03.** A) Gelatina hidratada em água destilada por 1 h; B) Gelatina hidratada em água destilada e Glicerina; C) Gelatina + glicerina + cigarro; D) Solução em chapa de aquecimento 80 °C; E) Solução homogeneizada; F) Solução nas placas; G) Biofilmes após 48 h; H) Biofilmes no dessecador por 24 h.

## ***Espessura***

A espessura dos filmes foi obtida utilizando um paquímetro digital (Digimess, São Paulo – Brasil) e determinado pela média de nove pontos aleatórios em diferentes partes do filme.

## ***Solubilidade em água***

Solubilidade em água dos filmes foi determinada conforme previamente descrito na literatura [8]. Em triplicatas, as amostras foram cortadas em discos de 2 cm de diâmetro. A massa seca inicial foi obtida após secagem das amostras em estufa de circulação a 105°C e renovação de ar por 24 h. Após a primeira pesagem, as amostras foram imersas em um recipiente contendo 50 mL de água destilada e colocadas em agitação constantes 150 rpm em agitador orbital a 25°C por 24 h. Em seguida as amostras solubilizadas foram removidas e secadas em estufa de circulação a 105°C e renovação de ar por 24 h, obtendo assim a massa seca final. A solubilidade do filme foi representada pelo total de material solúvel dissolvido em água, calculando através da Equação 1:

$$S = \frac{(m_i - m_f)}{m_i} \times 100$$

### **Equação 1**

Onde:

- **S** corresponde a solubilidade em água (%);
- **mi** a massa seca inicial da amostra (g);
- **mf** refere-se à massa seca final da amostra (g).

## **RESULTADOS**

A utilização da matéria prima obtida do cigarro submetido a diferentes tratamentos adicionada de gelatina e glicerol proporcionou um desempenho adequado ao processo de produção da solução filmogênica, obtendo desta forma um filme visualmente homogêneo, flexível e com coloração em vários tons de marrom.

Os filmes apresentaram espessuras semelhantes apesar das diferenças nos tratamentos aplicados, variando de 0,297 mm para a amostra MTT à 0,157 mm para o filme STAT123 (Tabela 2). Resultados semelhantes foram relatados em outros trabalhos para filmes contendo em sua composição gelatina e glicerol (0,185 a 0,190mm) [9]. No entanto, os valores obtidos são mais altos do que a espessura comercial do PVC, relatada como 0,0213 pelos padrões ASTM: 882-91. Sendo a espessura dos filmes um parâmetro que exerce influência nas propriedades levando a uniformidade, observa-se que os filmes apresentaram aspecto contínuo e sem fraturas.

A aplicação de filmes a base de gelatina apresenta algumas desvantagens por conta de sua natureza hidrofílica, outro fator que corrobora com a solubilidade dos filmes é a utilização de plastificantes, já que a solubilidade é influenciada pelo tipo de plastificante utilizado [6]. O glicerol aumenta a solubilidade dos filmes devido à disponibilidade de grupos hidroxila. Para algumas aplicações de filme, é necessário que o mesmo seja insolúvel em água para manter a integridade do produto a ser protegido [10]. Para contornar isso é possível aplicar o processo de reticulação com reagentes químicos como o glutaraldeído, que tem capacidade de estabilizar materiais a base de colágeno, o que pode diminuir a solubilidade do filme [11].

Baldasso, Dettmer, Restelatto, Santana e Scopel (2017), com objetivo de diminuir a solubilidade de filmes de gelatina e glicerol, utilizou a lactose e glutaraldeído para reticulação

da cadeia proteica, desta forma baixou a solubilidade de 30,3 % para 16,7% na formulação contendo gelatina, amido e glutaraldeído [11].

Os filmes a base de cigarro submetido ao tratamento mecânico + térmico + ácido simultaneamente (MTAT, STAT123) apresentaram menor solubilidade em água (20,97 e 27,92 respectivamente), enquanto o filme obtido a partir de cigarro submetido ao tratamento mecânico + térmico simultaneamente (MTT) apresentou maior solubilidade que foi de 38,4%, seguido do filme submetido ao tratamento mecânico (M) 38,24% (Tabela 2).

Dos filmes submetidos somente ao tratamento mecânico, o S45 apresentou solubilidade de 33,56%, seguido do S123 com 34,89%, já o M com 38,24% de solubilidade. Isso pode ser explicado pelo tamanho das partículas do material que foi submetido ao tratamento mecânico seguido de separação, já que o filme S45 tem maior quantidade de partículas com diâmetro menor que 150 µm em sua matriz, pois o material foi obtido das peneiras de ordem 4 e 5 (Tabela 1).

Os filmes com maior espessura (M, MTT) tiveram solubilidade maior em relação aos outros. E os com menor espessura (MTAT, STAT123) apresentaram valor menor na solubilidade, indicando que a espessura exerce influência sobre a solubilidade (Tabela 2).

T	Espessura (mm)	Solubilidade (%)
M	0,283 ± 0,02	38,24 ± 0,3
MTT	0,297 ± 0,02	38,40 ± 0,4
MTAT	0,196 ± 0,02	20,97 ± 1,1
S45	0,221 ± 0,02	33,56 ± 1,5
S123	0,237 ± 0,01	34,89 ± 0,2
STT123	0,241 ± 0,02	34,28 ± 0,4
STAT123	0,157 ± 0,01	27,92 ± 1,6

Tabela 2. Espessura e solubilidade dos filmes submetidos ao pré-tratamento.

## CONCLUSÃO

Concluiu-se que as diferentes variáveis utilizadas na elaboração da matéria prima (cigarro) influenciaram na solubilidade e espessura dos filmes e que os resultados destas propriedades sugerem a utilização dos filmes como embalagens.

## RECONHECIMENTO

Reconhecer: (1) a PRF, que por meio de sua atuação proporciona subsídio informacional para o desenvolvimento de trabalhos como este, visto que além de colaborar com inibição do ilícito de contrabando de cigarros de origem paraguaia, também permite, por meio do valor institucional de transparência, o desenvolvimento de ideias no sentido de utilizar resíduos de cigarro para produção de filmes biodegradáveis; (2) a Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), que cedeu a estrutura física de material e intelectual para o desenvolvimento do trabalho.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

[1] Atlas de Combate ao Crime. Polícia Rodoviária Federal. Disponível em: <<https://www.gov.br/prf/pt-br/assuntos/atlas-da-prf/atlas-de-combate-ao-crime/atlas-de-combate-ao-crime>>. Acesso em: 21 fev. 2023.

[2] Receita Federal registra recorde histórico na destruição de cigarros apreendidos. Receita Federal. Disponível em: <<https://www.gov.br/receitafederal/pt-br/assuntos/noticias/2022/janeiro/receita-federal-registra-recorde-historico-na-destruicao-de-cigarros-apreendidos>>. Acesso em: 21 fev. 2023.



- [3] FAKHOURI, Farayde Matta. Bioplasticos flexiveis e biodegradaveis a base de amido e gelatina. Text, Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP). Faculdade de Engenharia de Alimentos, . Disponível em: <<http://shedar.fapesp.br/pt/dissertacoes-teses/74935/bioplasticos-flexiveis-e-biodegradaveis-a-base-de-amido-e-ge>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [4] ALVES, R. C.; RIBEIRO, P. B.; RICARDO, L. P.; *et al.* CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-MECÂNICA DE BIOFILMES COMESTÍVEIS À BASE DE GELATINA E DE AMIDOS DE MILHO E MANDIOCA. *In*: Blucher Chemical Engineering Proceedings. [s.l.: s.n.], 2015, v. 1, p. 1686–1691. Disponível em: <<https://www.proceedings.blucher.com.br/article-details/caracterizacao-fsico-mecnica-de-biofilmes-comestveis-base-de-gelatina-e-de-amidos-de-milho-e-mandioca-19881>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [5] EDHIREJ, Ahmed; SAPUAN, Salit Mohd; JAWAID, Mohammad; *et al.* Effect of various plasticizers and concentration on the physical, thermal, mechanical, and structural properties of cassava-starch-based films. *Starch - Stärke*, v. 69, n. 1–2, p. 1500366, 2017.
- [6] SCUDELER, Cintia Granzotti da Silva. Desenvolvimento e caracterização de filmes biopoliméricos a partir de resíduos de tilápia (*Oreochromis niloticus*) com incorporação de óleos essenciais, nanoargila e gelatina. 2019. Disponível em: <<http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/2299>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [7] VIÉGAS, Larissa Paiva. PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS A PARTIR DE AMIDO COM QUITOSANA PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE ALIMENTOS. 2016.
- [8] SILVA, Alessandra Oliveira da. Desenvolver e caracterizar filmes biopoliméricos à base de farinha de bocaiuva (*Acromonia aculeata*) ou à base de polpa de pequi (*Caryocar brasiliense*). 2020. Disponível em: <<http://repositorio.ufgd.edu.br/jspui/handle/prefix/4495>>. Acesso em: 21 fev. 2023.
- [9] GARRIDO, Murillo Alves. UNIVERSIDADE FEDERAL RURAL DO SEMI-ÁRIDO PRÓ-REITORIA DE GRADUAÇÃO CENTRO MULTIDISCIPLINAR DE PAU DOS FERROS BACHARELADO EM CIÊNCIA E TECNOLOGIA.
- [10] SOBRAL, Paulo José do Amaral; GARCÍA, Farah Trementoza; HABITANTE, Ana Mônica Quinta Barbosa; *et al.* Propriedades de filmes comestíveis produzidos com diferentes concentrações de plastificantes e de proteínas do músculo de tilápia-do-nilo. *Pesquisa Agropecuária Brasileira*, v. 39, p. 255–262, 2004.
- [11] 57° CBQ - REDUÇÃO DA SOLUBILIDADE DE FILMES DE GELATINA E AMIDO PELA RETICULAÇÃO POR MEIO DE LACTOSE OU GLUTARALDEÍDO. Disponível em: <<http://www.abq.org.br/cbq/2017/trabalhos/13/12060-24940.html>>. Acesso em: 21 fev. 2023.



## ID N° 12

### MEMBRANA DE CELULOSE BACTERIANA DA KOMBUCHA: AVALIAÇÃO DO PROCESSO DE PURIFICAÇÃO E DA SUA DEGRADABILIDADE

*Renata Leme, Maira de L. Rezende<sup>1</sup>*

Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba, Sorocaba – SP, Brasil,  
renataleme@outlook.com.br

<sup>1</sup>Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba, Sorocaba – SP, Brasil,  
maira.rezende@fatec.sp.gov.br

## RESUMO

A celulose bacteriana (CB) é um biopolímero natural e ambientalmente amigável, produzido por meio de fonte renovável e abundante, cuja produção ocorre por diversos métodos. Com a mesma fórmula estrutural da celulose vegetal, a CB é obtida a partir da biossíntese de vários microrganismos, como algas, fungos e bactérias. O gênero *Gluconacetobacter* é uma das espécies que sintetizam a CB, que é considerada mais pura que a celulose vegetal, se distinguindo desta quanto a sua estrutura fibrosa. A membrana de celulose bacteriana da kombucha (MCBK) se destaca entre os biopolímeros e é produzida por bactérias aeróbicas a partir da kombucha, bebida fermentada rica em açúcar. As propriedades da MCBK que as tornam única são a biodegradabilidade, biocompatibilidade, ausência de lignina e hemicelulose em sua estrutura, além de alta porosidade, grande capacidade de retenção de água, cristalinidade, maior grau de polimerização e alta resistência mecânica e elasticidade. Embora seja reportado na literatura que a MCBK apresenta boa degradabilidade, estudos que se dediquem a avaliar a degradação e a biodegradação são escassos. Devido às suas excelentes propriedades, este material apresenta potencial aplicabilidade em diversos campos como na biomedicina, indústrias têxteis, de alimentos, de papel etc, o que justifica a necessidade emergente de compreender a biodegradação em condições ambientais simuladas possibilitando um maior entendimento de como a degradação desse material ocorrerá quando o mesmo for descartado. Além disso, ao desenvolver um material polimérico é determinante conhecer como ele se comporta em tais condições de uso, verificando sua estabilidade, avaliando seus subprodutos, bem como suas modificações físico-químicas. Neste trabalho foram obtidas membranas de celulose bacteriana por meio da kombucha, investigando no processo de purificação do biopolímero qual é a eficácia do método quando as membranas são purificadas em água destilada e em NaOH, com a sua caracterização por meio de FTIR, DSC e MEV/EDS. Foram realizados ensaios de degradação enzimática na presença da enzima celulase, cujo meio resultante, após degradação, foi avaliado por meio de FTIR. Os resultados relacionados à obtenção da MCBK demonstraram que a purificação com NaOH se mostrou mais eficiente, removendo células e proteínas, conforme demonstra resultados de DSC e FTIR. Verificou-se completa degradabilidade na presença da enzima celulase.

**Palavras-chave:** celulose bacteriana, kombucha, degradação

## INTRODUÇÃO

Os biopolímeros constituem uma alternativa natural aos polímeros sintéticos, uma vez que são produzidos a partir de fontes renováveis. São resultantes do metabolismo de um ciclo de crescimento de células, derivadas de fontes biológicas como microrganismo, biomassa vegetal, agro resíduos, ou seja, obtidos naturalmente do ecossistema, que ganha valor e importância quanto a sua biodegradabilidade, ou seja, são facilmente degradados por microrganismos encontrados no meio ambiente [1,2]. Eles podem ser classificados em biopolímeros naturais e biopolímeros sintéticos.

A celulose é o biopolímero natural mais abundante do planeta Terra. Em virtude de sua abundância, é considerada um polímero verde, sustentável e biodegradável [3]. Sua obtenção é realizada por meio da fotossíntese ou da síntese química, além da biossíntese de vários microrganismos, como fungos, algas e bactérias [4].

A celulose bacteriana (CB) é um polímero linear cuja fórmula molecular é igual a da celulose oriunda das plantas. É produzida por bactérias aeróbicas e possui propriedades físico-químicas adequadas para diversas aplicações, como biomédicas, no setor de embalagem de alimentos, dentre outras [5,6].

O gênero *Gluconacetobacter* consiste em uma das espécies de bactérias que sintetizam a CB, considerada mais pura do que as celulosas que derivam de plantas, e se distingue destas quanto a sua estrutura fibrosa. A CB tem apresentado características que a torna única, como alta porosidade e estrutura nanofibrilar, capacidade de reter água, cristalinidade e maior grau de polimerização, bem como elevada resistência mecânica e à tração [4,7].

A biossíntese da celulose bacteriana ocorre através da introdução de microrganismos em um meio de cultura que seja favorável ao seu crescimento e desenvolvimento. Dentre as possibilidades destacam-se as bactérias de ácido acético, que formam uma cultura simbiótica de bactérias e leveduras que metabolizam o açúcar e formam um biofilme superficial constituído de nanofibras. Com relação ao meio de cultivo, um dos mais promissores para a obtenção da MCBK é a Kombucha [5,8].

A kombucha é uma tradicional bebida fermentada, muito valorizada devido aos seus benefícios à saúde. Seu processo de fermentação ocorre de forma natural e espontânea, em um período de 7 a 14 dias. Uma cultura simbiótica de bactérias e leveduras em forma de um biofilme – o SCOBY “mãe” – é adicionado a um substrato composto de chá verde ou preto ao qual é adicionado sacarose e armazenado em local sem luminosidade. O resultado é a formação de uma nova membrana da celulose bacteriana, suspensa entre o líquido e o ar, similar ao que a originou [8].

A aplicabilidade da CB é bem extensa, auferindo ganho de espaço no desenvolvimento de embalagens inovadoras e sustentáveis na indústria alimentícia, seja para atribuir conservação aos produtos, minimizando assim o desperdício, seja para aumentar sua vida útil [6]. Com crescente aplicação na biomedicina, é um material que apresenta propriedades de interesse para

aplicações dérmicas, bem como substituição de vasos sanguíneos de pequeno diâmetro, enxertos vasculares, bem como curativos dérmicos [3].

Dessa forma, existe uma crescente demanda por pesquisas que explorem o material, em especial quando se trata em avaliar como o material se comporta quando existe um método que o torne de segura aplicação. Há também uma crescente necessidade em estudar a sua degradabilidade, avaliando seus subprodutos, condições com que ocorre e tempo necessário para a sua total degradação no meio ambiente.

## OBJETIVO

O objetivo do presente trabalho é estudar e avaliar a influência das condições de purificação da MCBK em solução de NaOH sobre sua composição elementar, estrutura e propriedades, bem como avaliar a degradação enzimática da MCBK, purificada e não purificada, verificando em qual tempo ocorre a degradação.

## MÉTODOS E MATERIAIS

### *Obtenção e purificação da MCBK*

A produção da celulose bacteriana ocorreu a partir da Kombucha. Primeiramente foi necessário o preparo do substrato de chá, composto de 5g de chá verde (*Camellia sinensis*), 50g de açúcar refinado, adicionados a 1 L de água destilada fervida. Em seguida, após resfriamento em temperatura ambiente do meio, foi adicionado 250 mL de chá de *starter* (chá fermentado precursor) junto com o biofilme de SCOBY para dar início à fermentação. Os recipientes de vidro com a kombucha foram cobertos com tecido de algodão, com objetivo de proteger o meio de cultura, mantendo troca gasosa com o meio externo, os quais foram mantidos em local sem iluminação a temperatura ambiente [9].

Após a sua obtenção foi necessário a aplicação de um processo de purificação da MCBK para garantir uma aplicação segura, pois o processo remove todas as impurezas e resquícios da fermentação. O processo de purificação ainda é essencial para neutralizar o pH da membrana. A lavagem da MCBK foi realizada mergulhando as amostras em água destilada, em temperatura ambiente, por 5 minutos. Para a purificação com hidróxido de sódio as amostras foram imersas em solução de NaOH 0,1 M mantida em temperatura de 80° C durante 1 hora, com a finalidade remover todo e qualquer resíduo, células vivas e compostos da cultura líquida aderida à película. Após o tratamento as membranas foram lavadas em água até neutralização do pH [10]. Com o intuito de verificar diferenças do processo de purificação, um grupo de membranas foi purificado somente com água destilada e outro grupo purificado com solução de hidróxido de sódio (NaOH).

A caracterização das amostras ocorreu por meio de Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), ambos ensaios realizados no Laboratório de Caracterização de Materiais Poliméricos (LCaMP) da FATEC Sorocaba. Para verificação dos grupos funcionais do material nos

diferentes grupos de obtenção pelo fator tempo, as amostras das membranas de celulose bacteriana da kombucha foram analisadas por FTIR, na faixa de espectros compreendida entre 500 e 4000  $\text{cm}^{-1}$  e resolução 4  $\text{cm}^{-1}$ . A caracterização da MCBK por Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada com uma taxa de aquecimento de 10°C  $\text{min}^{-1}$ , sob atmosfera de nitrogênio, em fluxo de 250 mL por minuto.

Análise morfológica e qualitativa de elementos químicos das membranas foi obtida no microscópio eletrônico MEV-EDS, modelo JEOL JSM-6610LV no Centro de Pesquisa da Rhodia, do Grupo Solvay, em Paulínia/SP. As amostras, secas em estufa por 72 horas, foram colocadas em suporte de alumínio, operando na faixa de tensão de 15kV.

### ***Degradação enzimática***

A degradação enzimática foi realizada na presença da enzima de celulase Cellic Ctec3HS, cedida pela empresa Novozymes Latin America Ltda., e em solução tampão de acetato de sódio 0,05M.

As membranas de celulose foram preparadas em triplicata, nas dimensões 1x1 cm, classificadas em 2 grandes grupos: grupo controle (C), ao qual não se adicionou enzima, e grupo enzima (E), contendo a enzima estudada a fim de avaliar seu potencial de degradação. Da totalidade de amostras preparadas para o ensaio de degradação enzimática, foram divididos igualmente os grupos: membranas lavadas apenas em água destilada (MCBK\_P $\text{H}_2\text{O}$ ) e membranas purificadas em solução de NaOH (MCBK\_PNaOH).

Em béqueres contendo as amostras do grupo controle (C) foram adicionados 10 mL de solução tampão de acetato de sódio e uma amostra da membrana. Nas amostras contendo enzima (E) foram adicionados 0,25 mL de enzima celulase em 10 mL de solução tampão de acetato de sódio e uma amostra da membrana. Todos os béqueres foram acomodados em banho-maria, cuja temperatura foi mantida constantemente em 50°C, por 24 horas.

O produto resultado da hidrólise enzimática foi caracterizado por Espectroscopia de Absorção no Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) após a degradação enzimática com o objetivo de avaliar os subprodutos. A análise foi realizada no LCaMP, da Fatec Sorocaba.

## **RESULTADOS E DISCUSSÕES**

### ***Obtenção e purificação da MCBK***

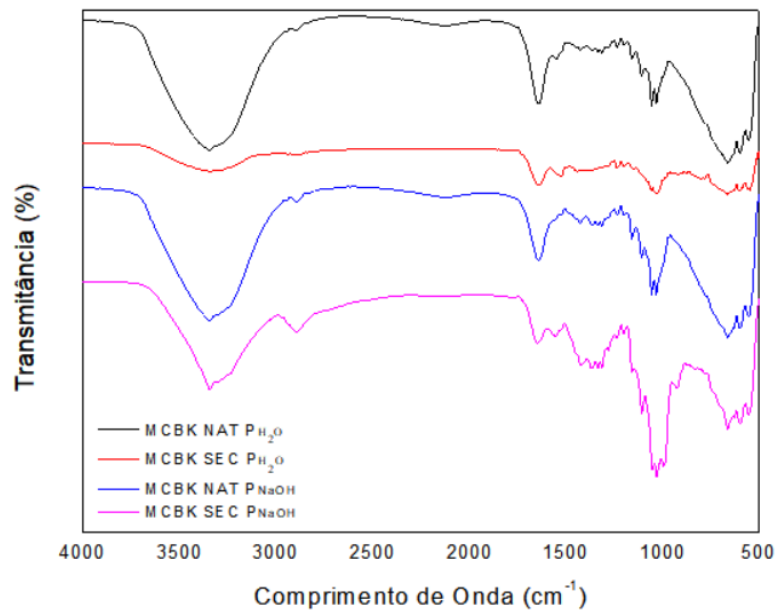
A membrana de celulose bacteriana foi produzida pela fermentação da bebida kombucha, em 14 dias de cultivo.

Foi possível verificar, a partir de análise visual, que o processo de purificação em solução de NaOH proporcionou aumento da transparência e pureza do biofilme. As amostras lavadas em água destilada mantiveram coloração e cristalinidade originalmente obtidas.



Com relação ao pH das amostras, foi possível observar que, ao comparar os dois meios de purificação, o grupo das membranas lavadas em água destilada se mantiveram com pH ácido, enquanto as amostras que foram purificadas em NaOH, mudaram da faixa de pH 3,5 para neutro - pH 7.

A caracterização por análise FTIR e seus resultados podem ser observados na Figura 1.



**Figura 1 - FTIR das MCBK**

A Figura 1 ilustra os espectros obtidos para as amostras que foram submetidas as duas formas de purificação, sendo elas purificação em H<sub>2</sub>O (MCBK PH<sub>2</sub>O) e purificação em NaOH (MCBK PNaOH), tanto em sua forma natural (NAT) quanto secas (SEC).

Os espectros de FTIR exibidos nos gráficos apresentam picos característicos típicos associados à estrutura da celulose. Foram observados os picos de absorção em 3352 e 3230 cm<sup>-1</sup> associados ao a uma vibração de estiramento de hidrogênio intramolecular, que são grupos hidroxila relacionados à molécula de água [11]. É possível verificar também, no pico de absorção 3350 cm<sup>-1</sup> que amostras lavadas apenas em água os picos não são tão acentuados como naqueles que foram purificados com solução de hidróxido, o qual se tornou mais nítido. [12]

Os picos entre 2900 e 2880 cm<sup>-1</sup> correspondem a ligações de C-H, que demonstra a intensidade da área cristalina. Nas amostras tratadas com NaOH é possível verificar que o pico muda para 2895 cm<sup>-1</sup>, revelando maior intensidade. [12]

Na faixa entre 1800 e 1500 cm<sup>-1</sup>, em especial 1650 cm<sup>-1</sup>, é possível verificar o estiramento atribuído ao grupo C=O devido a presença de ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação da Kombucha, como ácido acético. O espectro 1536 cm<sup>-1</sup> refere-se ao grupo N-H que pode estar associado a resíduos celulares que não foram identificados nas amostras

purificadas com NaOH, o que demonstra a eficácia da purificação com hidróxido de sódio [13-14].

Ainda é possível observar na Figura 1 diferenças significativas entre as membranas quando purificadas somente em H<sub>2</sub>O com relação às purificadas em NaOH. As bandas 3300 cm<sup>-1</sup> apresentam-se reduzidas podendo estar associadas a perda de água pelo processo de secagem. Interessante observar maior intensidade de área cristalina na banda de transmitância em 2895 cm<sup>-1</sup> nas amostras tratadas com NaOH [12].

Há um deslocamento também nas bandas 1000 a 1050 cm<sup>-1</sup> referentes a valores de transmitância de bandas -C-O, sendo que nas amostras tratadas com NaOH o estiramento apresenta apenas um pico de maior intensidade e mais nítido, enquanto nas amostras lavadas apenas em água esse pico se dá em dois picos menores e mais distintos [12].

Assim, é possível verificar nos resultados apresentados pelo FTIR que o processo de purificação em hidróxido de sódio e em água tem influência nas alterações estruturais das amostras de MCBK. É possível perceber que a diferença entre os grupos purificados em água e em NaOH, onde as amostras purificadas por hidróxido apresentou alguma interação funcional com o OH.

Os resultados da análise das propriedades térmicas da MCBK podem ser visualizados na Figura 2.

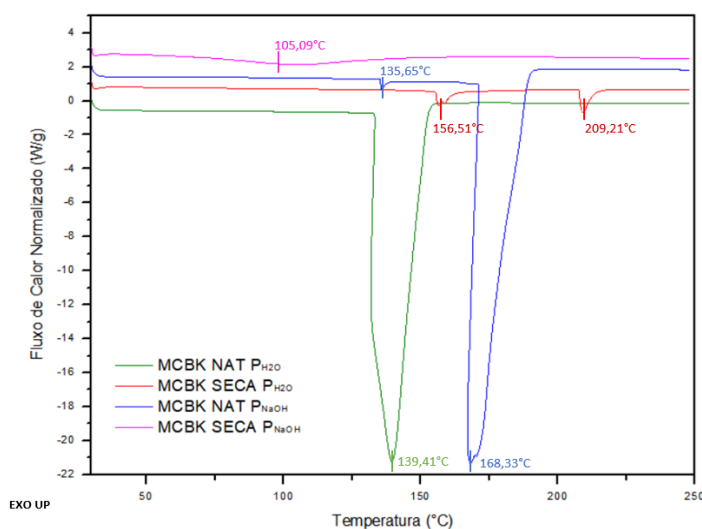


Figura 2 – Curvas do DSC da MCBK

A Figura 2 apresenta as curvas de DSC das amostras. Foram observados eventos endotérmicos em 105,09°C para a amostra SECA P<sub>NaOH</sub>, em 156,01°C e 209,21°C para a MCBK SECA P<sub>H<sub>2</sub>O</sub>, em 139,41°C para NAT P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> e em 135,65°C e 168,33°C para a NAT P<sub>NaOH</sub> [12]. Os autores associam tais eventos à fusão cristalina da MCBK e sugerem que tais eventos estejam associados à presença de produtos secundários da fermentação. É importante observar que os eventos de maior intensidade foram aqueles associados às membranas naturais

(*in natura*), o que sugere que exista maior presença de produtos de fermentação. Outro resultado relevante está associado ao tipo de purificação utilizada, evidenciando que a amostra purificada em NaOH (MCBK SECA NaOH) é termicamente estável após a remoção do açúcar, sem evidência de eventos endotérmicos [12,13].

Tais resultados sugerem que a purificação com o NaOH se mostrou mais eficiente quando um dos seus objetivos é a remoção de impurezas.

As amostras secas da MCBK, uma purificada apenas em água destilada e outra purificada em solução de NaOH, foram analisadas com Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS), conforme Figura 3.

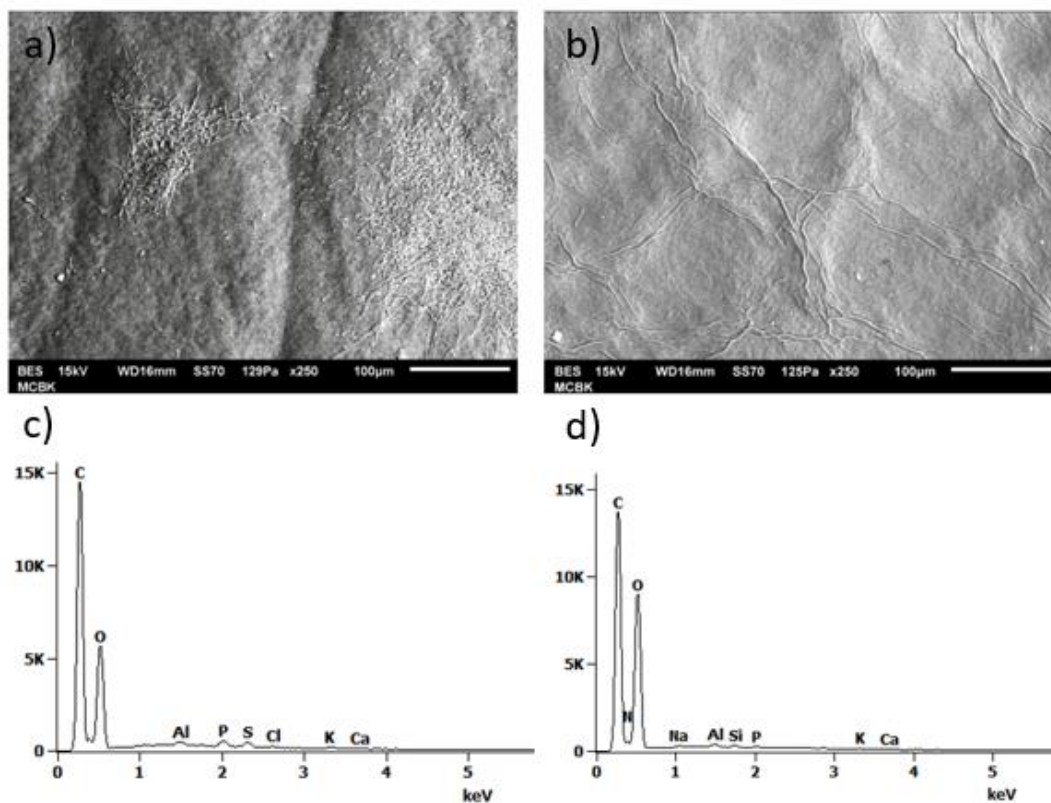


Figura 3. a) Imagem MEV de MCBK\_PH20 com ampliação de 250x. b) Imagem MEV de MCBK\_PNaOH com ampliação de 250x; c) EDS da MCBK\_PH20; d) EDS da MCBK\_PNaOH

Por meio da Figura 3 é possível observar a análise de microscopia da membrana purificada apenas em água destilada (MCBK\_PH<sub>2</sub>O), verificando uma estrutura mais porosa, com pequenos agrupamentos de numerosas bactérias em formato oval. Ainda é possível verificar que a amostra da membrana que foi submetida a purificação em solução de NaOH, uma estrutura superficial mais homogênea, sem a presença de microrganismos ou das bactérias, demonstrando a eficácia do processo de purificação.

Os espectros de EDS, demonstram a composição dos principais elementos de uma MCBK. No caso da membrana apenas lavada em água, foi possível identificar o carbono, oxigênio e nitrogênio, com maior intensidade do carbono e oxigênio que correspondem à superfície do material. Também apresentou outros elementos, como o sódio (Na), fósforo (P), enxofre (S), potássio (K) e cálcio (Ca) [9].

Os espectros de EDS da membrana purificada em NaOH demonstram os elementos químicos principais da celulose bacteriana da kombucha, como o carbono e oxigênio em maiores níveis, o nitrogênio, sódio, fósforo, potássio e cálcio. Observa-se pela análise que o elemento enxofre não aparece nos resultados, podendo-se afirmar que o processo de purificação com solução de hidróxido de sódio removeu esse elemento, que a princípio conferia cor e odor à membrana [12].

### *Degradação enzimática*

A Tabela 1 apresenta os valores de massa retida, em porcentagem, para as amostras de MCBK, naturais e secas, submetidas ao ensaio de degradação enzimática.

Amostra	Massa retida (%)	Massa retida (%)
	Tempo 0	Tempo 24 horas
C-NAT P <sub>NaOH</sub>	100 %	104%
C-SECA P <sub>NaOH</sub>	100 %	530%
C-NAT P <sub>H2O</sub>	100 %	103%
C-SECA P <sub>H2O</sub>	100 %	307%
E-NAT P <sub>NaOH</sub>	100 %	0
E-SECA P <sub>NaOH</sub>	100 %	0
E-NAT P <sub>H2O</sub>	100 %	0
E-SECA P <sub>H2O</sub>	100 %	0

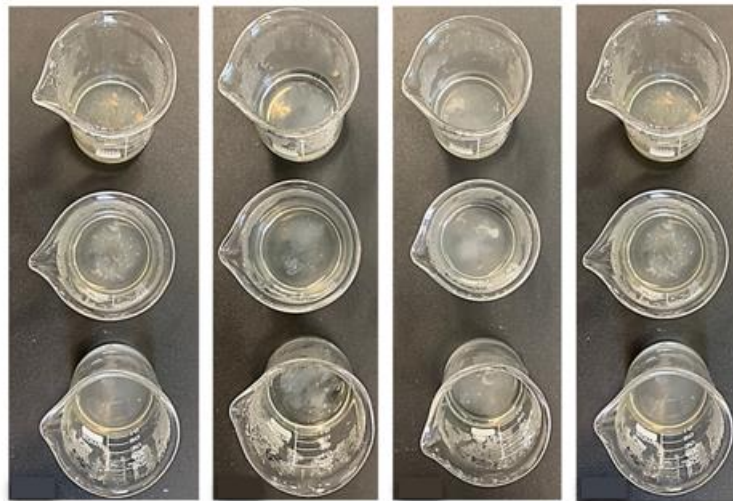
**Tabela 1 - Massa retida na degradação enzimática**

É possível observar que todas as amostras submetidas à degradação na presença da enzima celulase foram completamente degradadas em 24 horas (Figura 4). Os resultados comprovam a eficiência da enzima celulase e a elevada biodegradabilidade da MCBK, independente de seu estado de obtenção (seca ou úmidas - *in natura*).



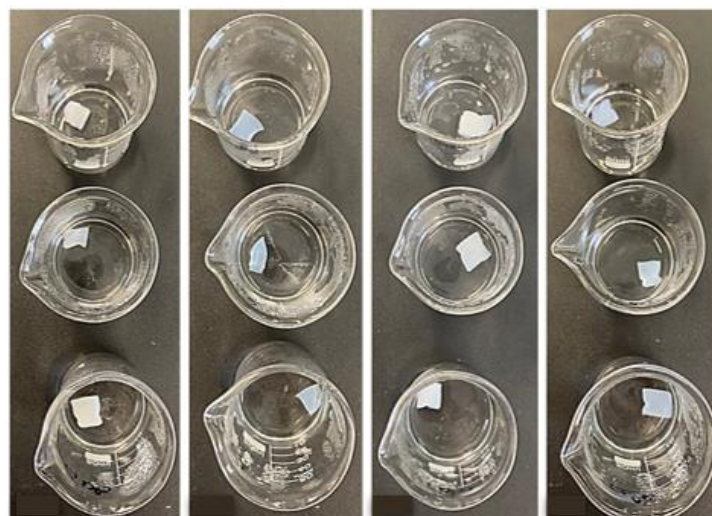
Com relação às amostras do grupo controle (sem presença de enzima), estas permaneceram visualmente íntegras (Figura 5) e sofreram aumento da massa, o que se deve a absorção de água. Tal efeito é mais pronunciado nas amostras secas, o que está associado à remoção prévia de água durante o processo de secagem.

A Figura 4 ilustra o líquido remanescente, no qual encontram-se apenas filamentos de MCBK, os quais se mostram solúveis e se desintegraram completamente durante o manuseio.



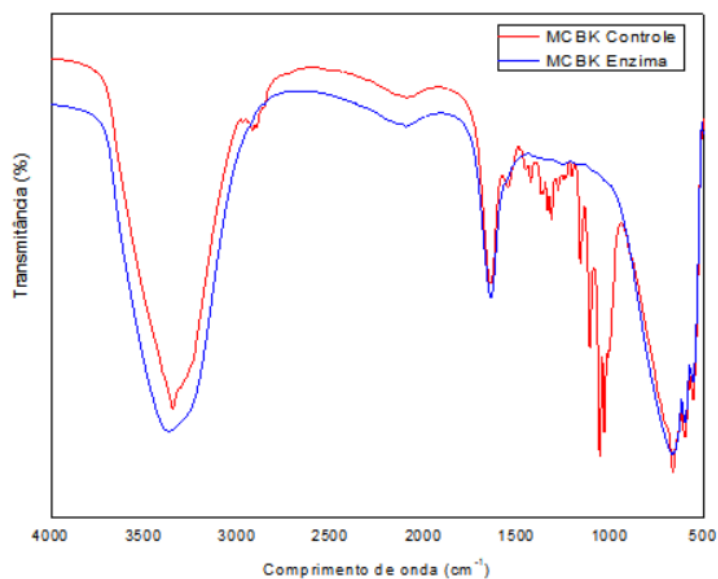
**Figura 4 - Resultado após degradação enzimática do grupo E (enzima).**

A Figura 5 ilustra as amostras do grupo controle após o ensaio e permite observar a integridade das mesmas.



**Figura 5 - Resultado de degradação enzimática, do grupo C (controle).**

Os líquidos remanescentes do ensaio de degradação enzimática (grupos Controle e Enzima) foram analisados por meio do FTIR com a finalidade de analisar os grupos funcionais dos compostos nos diferentes grupos do subproduto da degradação. Os resultados podem ser visualizados na Figura 6.



**Figura 6 - FTIR Comparativo entre amostra do grupo controle e do grupo enzima.**

Os espectros da Figura 6 demonstram que as amostras do grupo enzima têm bandas de estiramentos diferentes quando comparados ao grupo controle, como o atenuamento da banda  $3300\text{ cm}^{-1}$  da ligação O-H e o desaparecimento da banda  $2945\text{ cm}^{-1}$ . Houve reduções significativas referentes aos picos de açúcar, na região entre  $1600\text{ cm}^{-1}$  a  $600\text{ cm}^{-1}$  [12], o que pode estar associado à degradação da membrana.

É importante verificar que a banda  $1695\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao grupo C=O, destaca a presença de ácidos orgânicos produzidos durante a fermentação da Kombucha, como ácido acético.

## CONCLUSÃO

Conclui-se que o tratamento de purificação da MCBK em solução de hidróxido de sódio se mostrou eficaz para remoção das impurezas e resquícios do meio fermentativo a Kombucha, resultando em membranas com maior transparência e pH neutralizado. Além disso, pode-se concluir que os resultados do ensaio de degradação enzimática demonstraram que as membranas de celulose bacteriana da kombucha são totalmente biodegradáveis na presença de enzima de celulase, que é uma vantagem para aplicações onde se busca reduzir os impactos ambientais.

Em conclusão, pode-se afirmar que o tratamento de purificação em solução de hidróxido de sódio foi eficaz na remoção das impurezas e resquícios do meio fermentativo da Kombucha, resultando em membranas com maior transparência e pH neutralizado. Ainda é possível concluir que os testes do ensaio de degradação enzimática demonstraram que as membranas de celulose bacteriana apresentaram completa degradabilidade na presença da enzima de celulase.

## AGRADECIMENTOS

Agradecimentos à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP) - Processo nº 2022/08431-0, à Faculdade de Tecnologia José Crespo Gonzales – Fatec Sorocaba, e à Rhodia - do Grupo Solvay.

## REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] UDAYAKUMAR, Gowthama Prabu; MUTHUSAMY, Subbulakshmi; SELVAGANESH, Bharathi; SIVARAJASEKAR, N.; RAMBABU, Krishnamoorthy; BANAT, Fawzi; SIVAMANI, Selvaraju; SIVAKUMAR, Nallusamy; HOSSEINI-BANDEGHARAEI, Ahmad; SHOW, Pau Loke. **Biopolymers and composites: Properties, characterization and their applications in food, medical and pharmaceutical industries**, Journal of Environmental Chemical Engineering, Volume 9, Issue 4, 2021, 105322, ISSN 2213-3437.
- [2] YAASHIKAA, P.R.; KUMAR, P. Senthil; KARISHMA S. **Review on biopolymers and composites – Evolving material as adsorbents in removal of environmental pollutants**, Environmental Research, Volume 212, Part A, 2022, 113114, ISSN 0013-9351.
- [3] RAMÍREZ TAPIAS, Y. A.; DI MONTE, M. VICTORIA; PELTZER, Mercedes A.; SALVAY, Andrés G. **Bacterial cellulose films production by Kombucha symbiotic community cultured on different herbal infusions**, Food Chemistry, Volume 372, 2022, 131346, ISSN 0308-8146.
- [4] CHUNTAO, Chen; DING, Weixiao; ZHANG, Heng; ZHANG, Lei; HUANG, Yang; FAN, Mengmeng; YANG, Jiazhi; SUN, Dongping. **Bacterial cellulose-based biomaterials: From fabrication to application**, Carbohydrate Polymers, Volume 278, 2022, 118995, ISSN 0144-8617.
- [5] AZEREDO, Henriette M. C.; BARUD, Hernane; FARINAS, Cristiane S.; VASCONCELLOS, Vanessa M.; CLARO, Amanda M. **Bacterial cellulose as a raw material for food and food packaging applications**. Front. Sustain Food Syst, 3(2019), p.7.
- [6] GARRIDO-ROMERO, Manuel; AGUADO, Roberto; MORAL, Ana; BRINDLEY, Celeste; BALLESTEROS, Menta. **From traditional paper to nanocomposite films: Analysis of global research into cellulose for food packaging**, Food Packaging and Shelf Life, Volume 31, 2022, 100788, ISSN 2214-2894.
- [7] ZHANG H.; XU X.; CHEN X.; YUAN F.; SUN B.; XU Y.; YANG J.; SUN D. **Complete genome sequence of the cellulose-producing strain komagataeibacter nataicola RZS01**. Scientific Reports, 7 (1) (2017) , p. 4431.
- [8] JAYABALAN, R.; WAISUNDARA, Viduranga Y. **12 - Kombucha as a Functional Beverage**, Functional and Medicinal Beverages, Academic Press, 2019, Pages 413-446, ISBN 9780128163979.
- [9] JAYABALAN, Rasu; MALBASA, Radomir V.; LONCAR, Eva S.; VITAS, Jasmina S.; SATHISHKUMAR, Muthuswamy. **A Review on Kombucha Tea-Microbiology, Composition, Fermentation, Beneficial Effects, Toxicity, and Tea Fungus**. Comprehensive Reviews In Food Science And Food Safety, [s.l.], v. 13, n. 4, p.538-550, 21 jun. 2014. Wiley.
- [10] LAAVANYA, D.; SHIRKOLE, Shivanand; BALASUBRAMANIAN P. **Current challenges, applications and future perspectives of SCOBY cellulose of Kombucha fermentation**, Journal of Cleaner Production, Volume 295, 2021, 126454, ISSN 959-6526.
- [11] SOUSA, L. P. dos S. B. de.; LEITE, P. M. S. C. M. .; VIEIRA, A. A.; FARIA, A. C. .; VIEIRA, L. Effect of water and alkali on purification bacterial cellulose membrane from Kombucha . **Research, Society and Development**, [S. l.], v. 10, n. 15, p. e526101523267, 2021. DOI: 10.33448/rsd-v10i15.23267.

# Bioplastics

BRAZIL

Congresso internacional sobre materiais  
plásticos compostáveis e de fonte renovável

- [12] SEDERAVIČIŪTĖ F.; BEKAMPIENĖ P.; DOMSKIENĖ J. **Effect of pretreatment procedure on properties of Kombucha fermented bacterial cellulose membrane**, Polymer Testing, Volume 78, 2019, 105941, ISSN 0142-9418
- [13] ZHIYU Li, Wenxiu Hu, Jiajia Dong, Fidelis Azi, Xiao Xu, Chuanhai Tu, Sijie Tang, Mingsheng Dong, **The use of bacterial cellulose from kombucha to produce curcumin loaded Pickering emulsion with improved stability and antioxidant properties**, Food Science and Human Wellness, Volume 12, Issue 2, 2023, Pages 669-679, ISSN 2213-4530
- [14] YULY A. Ramírez Tapias, M. Victoria Di Monte, Mercedes A. Peltzer, Andrés G. Salvay, **Bacterial cellulose films production by Kombucha symbiotic community cultured on different herbal infusions**, Food Chemistry, Volume 372, 2022, 131346, ISSN 0308-8146



## EFEITO DA BAIXA CONCENTRAÇÃO DE NANOSILICA NAS PROPRIEDADES DE ALGINATO DE SODIO

### ID.BIO.1

*Renan Garcia da Silva<sup>1</sup>, Luís Marangoni Jr<sup>2</sup>, Roniêrik Pioli Vieira<sup>1</sup>, Rosa Maria Vercelino Alves<sup>2\*</sup>*

<sup>1</sup> Faculdade de Engenharia Química, Unicamp, Campinas, São Paulo – Brasil - [r243788@dac.unicamp.br](mailto:r243788@dac.unicamp.br)

<sup>2</sup>Instituto de Tecnologia de Alimentos, Campinas, São Paulo – Brasil – [rosa@ital.sp.gov.br](mailto:rosa@ital.sp.gov.br) e [rosa.cetea@gmail.com](mailto:rosa.cetea@gmail.com)

### Resumo

Plásticos à base de petróleo são usados em embalagens, mas aspectos ambientais demandam por alternativas renováveis e biodegradáveis. As algas marinhas marrons são abundantes nos oceanos e fonte de alginato para produção de filmes, entretanto, a fragilidade, alta sensibilidade à água, baixa estabilidade térmica e baixa barreira a gases restringem tal aplicação. Assim, a obtenção de nanocompósitos desse biopolímero é estratégico para melhoramento de suas propriedades e, a hipótese fundamental deste trabalho é o uso desse reforço nanosilica em baixas concentrações, visando melhor dispersão ao longo da matriz de alginato, o que melhora algumas propriedades dos filmes. Portanto, o objetivo deste trabalho foi avaliar o efeito da utilização de 0,5 a 1,5% de SiO<sub>2</sub> nas propriedades físicas, químicas e morfológicas de filmes a base de alginato. Nas imagens de microscopia eletrônica de varredura - MEV das seções transversais dos filmes, observou-se aspecto uniforme e liso em todas as amostras, indicando que a adição dessas faixas de concentração de nano-SiO<sub>2</sub> não causou impactos visuais no material. Os espectros de transmissão de luz dos filmes de alginato de sódio nanocompósitos mostraram um padrão semelhante. O espectro de difração de raio x - DRX confirmou que nenhuma ligação química foi criada após a adição de nano-SiO<sub>2</sub>, indicando redução da cristalinidade de alginato de sódio pela adição de nano-SiO<sub>2</sub> uma vez que o alginato é um polímero natural obtido por diferentes matérias-primas e nenhum perfil DRX dos nanocompósitos apresentou picos característicos de nano sílica, o que foi atribuído principalmente à baixa concentração e à esfoliação parcial ao longo do filme. As propriedades de resistência à tração, alongamento na ruptura e módulo de elasticidade demonstraram influencia não significativamente na resistência à tração e alongamento na ruptura dos filmes de alginato de sódio, mas, os filmes com 1,0 e 1,5% de nano-SiO<sub>2</sub> apresentaram uma redução na resistência à tração e alongamento na ruptura de 29,2 MPa para 20,4 MPa, e 29,1% para 20,0%, respectivamente, indicando que não houve efeito de reforço na matriz polimérica a adição de baixas concentrações de nano-SiO<sub>2</sub>. Os filmes de alginato de sódio apresentaram altos teores de umidade (79,8 a 82,2%) devido sua alta afinidade pela água, mas redução foi observada no teor de umidade do filme com 0,5% de nano-SiO<sub>2</sub> em relação ao controle. Neste caso, maior interação entra hidroxilas do nano material e carboxilas da matriz de biopolímero devem ter contribuído. O coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água-PVA variou de 3,9 a 5,0 ( $\times 10^{-10}$  g.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>), mas não diferiram significativamente, indicando melhorara não significativa nas propriedades de barreira ao vapor de água devido à aglomeração de parte das nanopartículas na superfície dos filmes, conforme foi observado nas imagens do MEV. A transmissão de luz dos filmes na faixa do ultra violeta - UV inferior a 60% e, na faixa do visível, com transmitância entre 60% a 90%, indicando baixa barreira à luz. Houve melhorias na estabilidade térmica dos filmes, confirmadas pela perda de massa.

**Palavras-chave:** biopolímero, nanocomposito, embalagem

## 1. Introdução

Os prejuízos ambientais obtidos após muitos anos de produção, utilização e posterior descarte inadequado de embalagens e produtos à base de polímeros não renováveis são muito grandes e, até mesmo, devastadores, quando se observa, principalmente, a fauna e a flora marítimas, em que peixes, corais e algas, por exemplo, estão sendo exterminados pelo descarte totalmente incorreto de insumos plásticos nos oceanos.

Isto acontece, justamente, pelos plásticos à base de combustível fóssil como, por exemplo, o polietileno (PE), polipropileno (PP), o polipropileno biorientado (BOPP) e o politereftalato de etileno (PET), que são polímeros principais na composição de canudos, garrafas de refrigerante e embalagens de sorvete, terem um tempo de vida muito acentuado, aumentando as chances de causarem problemas ambientais pelo seu acúmulo global, visto que, não são naturais, tampouco a sua presença em oceanos e rios.

Por isso, é necessário o estudo de novas alternativas para a substituição destes compostos não renováveis por materiais que sejam renováveis, com um menor tempo de vida após o descarte, para que o processo de produção e consumo de embalagens plásticas não seja prejudicial ao meio ambiente. Então, a utilização de uma matéria-prima extraída da alga marrom, como o alginato de sódio, pode ser uma alternativa para este campo de pesquisa.

As algas são organismos altamente biodiversos que são largamente inexplorados. Elas são capazes de produzir novos extratos e moléculas para utilizá-los como excipientes biológicos ou aditivos, os quais podem oferecer potenciais soluções para diversos setores industriais, particularmente no campo das embalagens, fungicidas naturais em proteção de plantações e revestimentos comestíveis para aplicações pós-colheita (POMPERMAYER, FÜRSTAUER).

Nesse sentido, o alginato é interessante, porque ele tem excelentes propriedades formadoras de filme com biodegradabilidade, biocompatibilidade e abundante disponibilidade (MAHCENE, 2020, p. 124-132; CHENG, 2019, 259-267; ABBASZAD RAFI, MAHKAM, 2015, p. 214-219), principalmente, no Brasil, devido à ampla costa para o Oceano Atlântico, o que é promissor para a solução dos problemas indicados anteriormente. Além disso, ele é um copolímero composto de ácido manurônico e unidades de ácido glucurônico e as suas propriedades variam principalmente com a quantidade em que é empregado (KIM, 2018, p. 157-163).

Portanto, nota-se que o alginato é um componente promissor para a produção de filmes biodegradáveis, porém a utilização industrial dos filmes de alginato tem sido limitada pelas suas baixas propriedades mecânicas e de fraca barreira ao vapor de água, quando se compara com outros polímeros largamente utilizados na indústria (GOMAA, 2018, p. 64-72), mas que são baseados em combustíveis fósseis prejudiciais à vida natural do planeta.

Nesse viés, o estudo do alginato como ótimo polímero formador de filmes biodegradáveis em conjunto com a pesquisa de substâncias e moléculas que possam melhorar suas propriedades físicas e químicas e de barreira ao vapor de água é necessário.

Neste contexto, uma investigação sobre a adição de nano compostos nas soluções de alginato antes da formação dos filmes, para que as propriedades funcionais e posterior aplicação possam ser mais assertivas e satisfatórias na indústria deve ser explorada. Um exemplo de um nano composto a ser utilizado para este fim é a nano sílica. Nesse sentido, propriedades típicas afetadas pelas partículas de tamanho nanométrico são força, durabilidade, encolhimento e ligas de aço (COLLEPARDI, 2005, p. 55-66). Além disso, a nano sílica melhora as propriedades de permeabilidade ao vapor de água, à medida que ela diminui as interações da água com o filme.

Ademais, a inclusão de nano partículas modifica as propriedades do composto em estado líquido ou sólido, mesmo quando se compara com a adição de minerais convencionais (HEWLETT, LiSKA, 2019) e, conseqüentemente, a concentração apropriada de nano sílica precisa ser pequena (1-5 %), por causa da aglomeração causada pelas dificuldades de dispersão das partículas durante o processo de mistura (JO, 2007, p. 1351-1355).

Porém, também é comentado que a melhoria das propriedades pode ser conquistada com altas dosagens, cerca de 10 % de nano sílica, no caso de os ajustes apropriados serem feitos na formulação, no sentido de evitar a auto dessecação e micro quebras por parte da nano sílica, que poderiam atrapalhar as propriedades de força (JO, 2007, p. 1351-1355) e, conseqüentemente, a resistência do material, em que a nano sílica está presente, no caso, o filme à base de alginato.

Portanto, este estudo levará em conta, primeiramente, pequenas concentrações de nano sílica adicionadas a filmes biopoliméricos de alginato de sódio, a fim de avaliar a morfologia, espessura, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água, teor de umidade, transmissão de luz e difração de raios-X. Posteriormente, a concentração de nano sílica será aumentada para futuras caracterizações.

### 3. Objetivos

O objetivo desse estudo foi a preparação e caracterização de filmes flexíveis de alginato de sódio adicionados de diferentes concentrações de nano sílica, avaliando a morfologia, espessura, propriedades mecânicas, teor de umidade, permeabilidade ao vapor de água, transmissão de luz e difração de raios-X.

### 4. Revisão Bibliográfica

#### Importância dos Biopolímeros

A demanda mundial por novas embalagens tem aumentado, fazendo-se necessário o uso de novas tecnologias para atendê-la. A utilização dos polímeros obtidos de matérias-primas de fonte renovável (*biobased*) oferece importante contribuição para reduzir a dependência da fonte fóssil e traz importante redução no impacto ambiental, como a redução na emissão de dióxido de carbono, pois há um consumo de dióxido de carbono ao invés da sua emissão, devido ao fato de que as plantas consomem este gás durante o seu crescimento, ao contrário da polimerização convencional, que o produz (BABU, 2013; BYUN, KIM, 2014, p. 353-368).

Os polímeros *biobased* podem ser classificados de acordo com sua origem e método de produção em três categorias: 1) polímeros extraídos diretamente da biomassa como de polissacarídeos (amido) e proteínas animal ou vegetal; 2) polímeros produzidos por síntese química clássica usando monômeros de fonte renovável como poli(ácido láctico) (PLA) e biopolietileno (bioPE); 3) polímeros produzidos por microrganismos ou bactérias modificadas geneticamente como PHB (ROBERTSON, 2013, p. 49-90). Já o termo biodegradável está relacionado ao descarte e destino final do material e é utilizado para definir os materiais cujas propriedades químicas e físicas são completamente degradadas quando expostas a microrganismos, dióxido de carbono (processo aeróbio), metano (processo anaeróbio) e água (processo aeróbio e anaeróbio) (BABU, 2013).

Do ponto de vista prático, os bioplásticos também podem ser divididos em três categorias com base no gerenciamento do ciclo de vida: compostáveis (ex. PLA), biodegradáveis (ex. amido, PHA, PBS) e recicláveis (ex. bioPE, bioPET, bioPP) (BYUN, KIM, 2014, p. 353-368). Eles vêm sendo utilizados em diversas aplicações como, por exemplo, encapsulamento de sementes, liberação controlada de fármacos e defensivos agrícolas, recobrimento de plantações, contenção de encostas para evitar erosão e embalagens descartáveis. A Figura 1 apresenta um fluxograma esquemático, classificando polímeros biodegradáveis quanto à sua fonte, fornecendo uma visão

geral sobre os polímeros biodegradáveis disponíveis.

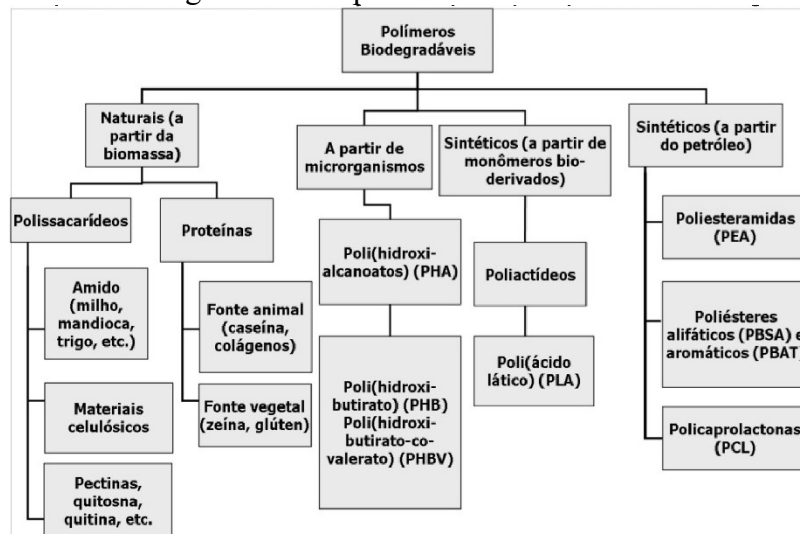


Figura 1: Fluxograma esquemático com a classificação dos principais polímeros biodegradáveis.

## Alginato de Sódio

O alginato de sódio é uma alternativa às fontes fósseis para polímeros, pois é extraído de uma fonte natural: das paredes celulares de algas marrons. Nesse sentido, a indústria de alimentos o utiliza para otimizar a viscosidade de seus produtos como, por exemplo, sorvetes, leite com chocolate, molhos de salada e glacês, como agente emulsificante na produção de maionese, como agente espessante em sucos, estabilizante de espuma na produção de cerveja e ótimo agente formador de filme em invólucro de carne e peixe. Ademais, é um importante composto no processo de gelificação, à medida que reage com o cálcio, por exemplo, e forma um gel que não se torna mais líquido mesmo com o aumento de temperatura. Este processo pode ser utilizado na gelificação de geleias e pudins.

## Nano Compostos

A nano tecnologia pode ser considerada como o aspecto mais moderno nos campos da ciência e tecnologia. Por ela ter um ótimo potencial de mercado e um bom impacto econômico, a necessidade de pesquisas e exploração neste campo e suas aplicações têm crescido significativamente durante as últimas décadas (SAID, 2012, p. 838-844).

Recentemente, pesquisas sobre melhorias de filmes para a aplicação em embalagens alimentícias com nano partículas atraíram uma atenção considerável. Uma variedade de nano partículas inorgânicas, nano partículas de metal e de óxidos metálicos são as mais comumente utilizadas para a preparação de filmes adicionados de nano compostos (OTHMAN, 2014, p. 296-303; SARAVANAKUMAR, 2020, p. 207-214). Bionanocompósitos são misturas de biopolímeros com nano partículas orgânicas ou inorgânicas, com tamanho, geometria e propriedades químicas de superfície específicos. O nano material precisa ter uma dispersão uniforme no filme, de forma a alterar a mobilidade molecular e, conseqüentemente, as propriedades térmicas e mecânicas do material. Os nano compostos melhoram significativamente as propriedades de flexão e barreira ao oxigênio; porém, as melhorias dependem da estrutura dos nano compostos. Os bionanocompósitos que têm se mostrado mais promissores são aqueles em que são adicionadas nano estruturas de argilas, celulose, quitosana e pectina (ROBERTSON, 2013, p. 49-90; AOUADA, 2013a, p. 109-124; AOUADA, 2013b, p. 449-455).

A nano sílica pode ser utilizada como um nano composto misturado a um biopolímero para melhorar as propriedades químicas e físicas do filme formado. Ela está disponível em duas formas principais: grãos anidros compactados e suspensão coloidal. A nano sílica anidro requer um procedimento de preparação especial antes da mistura no intuito de garantir a dispersão



minuciosa das nano partículas na mistura. Por outro lado, a nano sílica coloidal, que é mantida como uma suspensão estabilizada por um agente dispersivo, é a forma pronta para o uso (SAID, 2012, p. 838-844).

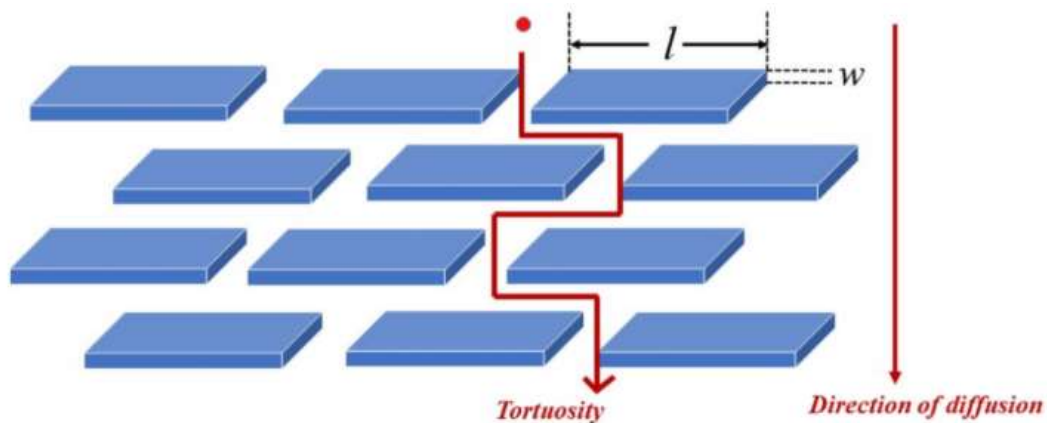
Nano compostos orgânicos e inorgânicos podem ser preparados diretamente, misturando nano partículas e compostos orgânicos ou pelo processo sol-gel com alcóxidos metálicos. As nano partículas inorgânicas mais comumente utilizadas são  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{ZnO}$  e  $\text{CaCO}_3$ ; dentre estas, a nano sílica é a primeira nano partícula produzida e tem sido estudada em muitos sistemas poliméricos (ZHOU, WU, SUN, SHEN, 2002, p. 33-42).

Ademais, tem-se que, utilizando cloisita 30B, nano argila Nanofil 2, poli(metilmetacrilato) (PMMA) e álcool etílico-vinílico como copolímero modificador e policaprolactona e poli(etileno glicol) (PEG) como compatibilizadores para fabricar séries de 27 amostras de PLA adicionado de nano compostos, as propriedades de barreira são melhoradas – a permeabilidade ao vapor de água decresceu em 90 %, com 5 % de nano argila (ZENKIEWICZ, RICHERT, 2008, p. 835-840), provando que os nano compostos aumentam a barreira ao vapor de água de polímeros, sejam eles não-renováveis ou renováveis.

Acontece que, o mecanismo de transporte de massa em polímeros contendo enchimentos de plaquetas (como nano argila, grafeno etc.) é similar ao que ocorre em polímeros semi-cristalinos. Em polímeros semi-cristalinos, o conteúdo, formato e tamanho dos cristais e da superestrutura que formam (esferulites, axialites) afetam as propriedades de transporte. Portanto, os cristais são considerados como uma fase impermeável ao gás em uma matriz amorfa permeável. Há, contudo, uma diferença importante entre os efeitos dos cristais e as plaquetas impermeáveis. É somente em casos especiais que os cristais são aleatoriamente dispersos na matriz amorfa como, por exemplo, em polietileno de ultra alta massa molecular (NILSSON, HEDENQVIST, GEDDE, 2010, p. 108-115; NILSSON, GEDDE, HEDENQVIST, 2009, p. 3409-3417). Estes são importantes aspectos relevantes aos biopolímeros adicionados de nano compostos como, por exemplo, a nano sílica.

A incorporação de nano plaquetas resulta em um decrescimento da permeabilidade do polímero, devido ao permeante ter que contornar as plaquetas (conduzindo a um caminho de difusão tortuoso, ou, em outras palavras, um efeito labirinto) (SINGHA, HEDENQVIST, 2020, p. 1095).

Nesse sentido, Nielsen (1967, v. 1, p. 929-942) propôs um modelo simples de permeabilidade, no qual os nano compostos possuem formato retangular com um comprimento



**Figura 2:** Ilustração esquemática do modelo do caminho tortuoso de Nielsen.

( $l$ ) e espessura ( $w$ ) finitos e são dispersos uniformemente na matriz polimérica com orientação perpendicular à direção de difusão. Assim, a base da teoria deste modelo é que a presença de nano

compostos impermeáveis força as moléculas permeantes a seguirem um caminho de difusão mais longo ao passarem em volta das nano partículas. Dessa forma, a explicação proposta por Nielsen (1967, v. 1, p. 929-942) é chamada de modelo do “caminho tortuoso”, exemplificado na figura 2:

## 5. Materiais e Métodos

Os materiais utilizados na preparação dos filmes foram:

- ✓ Alginato de sódio (A) (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Indaiatuba/SP, Brasil);
- ✓ Glicerol (Dinâmica Química Contemporânea Ltda., Indaiatuba/SP, Brasil);
- ✓ Nano sílica (N) com tamanho médio de partícula de 12 nm (Degussa Brasil Ltda., Americana/SP, Brasil);
- ✓ Água destilada preparada em laboratório.

O projeto consiste na preparação de filmes de alginato como biopolímero e na caracterização das propriedades destes quanto a diversos parâmetros, que serão explicitados.

### Preparação dos Filmes de Alginato de Sódio com Nano Sílica

Os filmes de alginato de sódio com nano sílica foram preparados, no CETEA, utilizando o método de *casting*.

Primeiramente, as soluções de alginato de sódio (3 % m/m) foram preparadas, dissolvendo o biopolímero em água destilada, contendo glicerol como plastificante (30 % m/m de alginato) e adicionando diferentes concentrações de nano sílica (0; 0,5; 1,0 e 1,5 % m/m de alginato) no meio.

Em seguida, a solução foi aquecida, sob agitação, até 80 °C e, após atingir essa temperatura, a agitação continuou, por mais 20 minutos, para garantir a homogeneidade da solução.

Por conseguinte, a solução final foi tratada em banho de ultrassom, por 15 minutos, para que o caráter homogêneo fosse preservado e otimizado, além de eliminar as bolhas de ar, presentes pela agitação.

Em seguida, 40 g de solução formadora de filme foram vertidas em placas de Petri (diâmetro de 14 cm) e secas a 40 °C, por 20 horas, em estufa (Ethik Technology, Vargem Grande Paulista/SP, Brasil). Por fim, após a remoção dos filmes das placas, todos os filmes foram acondicionados, em câmara climatizadora (Weiss Technik, Reiskirchen, Alemanha) a 25 °C e 75 % de umidade relativa, como etapa anterior aos processos de caracterizações.

## Caracterização dos Filmes

### Avaliação Morfológica

Nesta etapa, fotografias dos filmes produzidos foram feitas, a fim de ilustrá-los e demonstrar sua transparência pela visualização da identificação de cada formulação.

### Espessura

As espessuras dos corpos de prova dos filmes de alginato foram determinadas em um sistema de medição composto por base plana de granito e relógio comparador (ambos da Mitutoyo Co., Kawasaki-Shi, Japão), com resolução de 0,1 µm, após condicionamento, por 48 horas, a 25 ± 2 °C e 75 ± 5 % de umidade relativa.

As medições foram realizadas, utilizando cinco medidas de cinco corpos de prova, por amostra. Tal ensaio foi realizado conforme a norma ISO 4593 (1993).

### Propriedades de Tração

As amostras foram cortadas com largura de 15 mm em um equipamento de alta precisão,

para que se evitasse as rebarbas (RDS-100-C, ChemInstruments, OH, EUA). Em seguida, elas foram condicionadas, por 48 horas, a  $23 \pm 2$  °C e  $50 \pm 5$  % de umidade relativa.

As propriedades de tração foram determinadas com o método ASTM D882-18 (2018) de análise, utilizando uma máquina universal de ensaios (Instron, 5966-E2, Norwood, EUA). Tal ensaio foi realizado com célula de carga de 100 N, velocidade de  $12 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ , com 50 mm de distância entre as garras e cinco repetições.

## Teor de Umidade

O teor de umidade (TU) dos filmes produzidos foi obtido através da perda de massa após uma secagem, em estufa (Ethik Technology, Vargem Grande Paulista/SP, Brasil), por 24 horas, a 105 °C.

Então, os valores do TU (%) foram determinados, em quatro repetições, para cada amostra analisada, conforme a equação (1):

$$TU = \frac{m_i - m_f}{m_i} \times 100 \% \quad (1)$$

Onde:  $m_i$  e  $m_f$  são as massas iniciais e finais da amostra, respectivamente.

## Permeabilidade ao Vapor de Água

As taxas de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) foram determinadas através do método gravimétrico de análise, a partir da metodologia ASTM E96/E96 M-16 (2016).

Nesse sentido, as cápsulas para a realização do TPVA tinham área de permeação de  $50 \text{ cm}^2$ , a balança utilizada para as pesagens tinha resolução de  $10^{-4}$  g (Mettler Toledo, Columbus, Ohio, EUA), o ensaio foi feito a 25 °C e 75 % de umidade relativa, o reagente utilizado como dessecante foi o cloreto de cálcio anidro e o condicionamento foi a 25 °C e 75 % de umidade relativa em câmara climatizadora (Weiss Technik, Reiskirchen, Alemanha).

Após a determinação do TPVA, para cada amostra, calculou-se os coeficientes de permeabilidade ao vapor de água (PVA) a partir dos dados de TPVA, conforme (HERNANDEZ, 2000, p. 313-352), descrito na equação (2):

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{p_s \times UR_1} \quad (2)$$

Onde:

PVA: permeabilidade ao vapor de água  $\left(\frac{\text{g água} \times \mu\text{m}}{\text{m}^2 \times \text{dia} \times \text{mmHg}}\right)$ ;

e: espessura média do corpo de prova ( $\mu\text{m}$ );

$p_s$ : pressão de saturação de vapor à temperatura do ensaio (23,756 mmHg a 25 °C);

$UR_1$ : umidade relativa da câmara (75 % = fator 0,75), visto que a umidade relativa no interior da cápsula é considerada nula.

## Transmissão de Luz

A determinação da transmitância ou transmissão de luz foi determinada em triplicata através de um espectrofotômetro UV-visível de duplo feixe (Analytik Jena – Specord 210), com velocidade de varredura de  $120 \text{ nm}\cdot\text{min}^{-1}$  e faixa de varredura de 200 a 800 nm, de acordo com o procedimento descrito em ASTM E1348-15 (2015).

## Difração de Raios-X

A difração de raios-X (DRX) foi registrada em um analisador de raios-X (Philips, modelo X'Pert-MPD, Almelo, Holanda), na Faculdade de Engenharia Química (FEQ) da UNICAMP. As medições DRX do  $\text{SiO}_2$  puro, do filme de alginato de sódio controle, bem como dos filmes de alginato adicionados de nano sílica foram operadas com radiação  $\text{Cu K}\alpha$  ( $\lambda = 1,54056 \text{ \AA}$ ) a uma taxa de varredura de  $0,033333^\circ/\text{s}$  (passo =  $0,04^\circ$  e tempo por passo = 1,2 s), com a tensão acelerada de 40 kV e a corrente aplicada de 40 mA, variando de 5 a  $60^\circ$ .

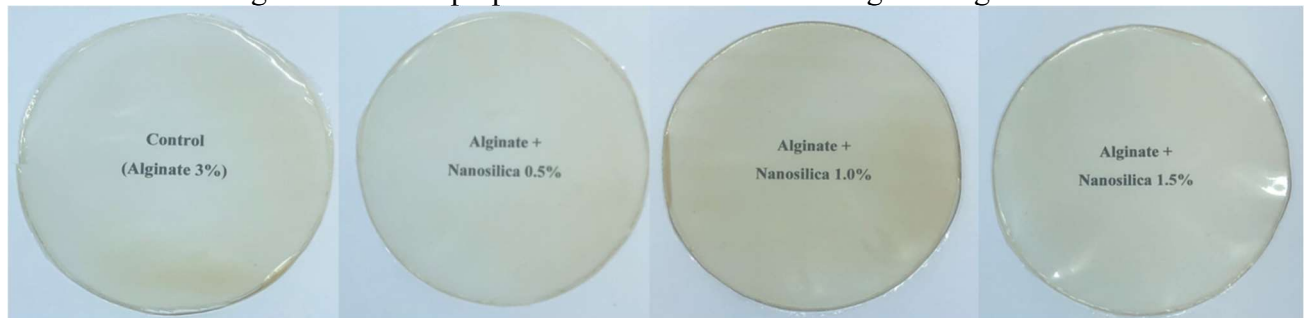
## Análise Estatística

Os resultados foram avaliados, estatisticamente, por meio da análise de variância (ANOVA) e do teste de Tukey para uma comparação entre as médias ( $p < 0,05$ ).

## 6. Resultados e Discussão

### Avaliação Morfológica

As morfologias dos filmes preparados estão indicadas na seguinte figura:



**Figura 3:** Fotografia dos filmes de alginato de sódio com nano sílica.

Nesse sentido, percebe-se que os filmes estão transparentes, com a maior transparência no filme controle e que o filme com adição de 1,0 % de nano sílica está com menor transparência em relação aos outros e com uma tonalidade maior na coloração amarronzada.

Além disso, os filmes ficaram flexíveis e com dispersão satisfatória, visto que não apresentaram bolhas ou deformações. A maior transparência do filme controle em relação aos filmes com adição de nano compostos também foi observado por Roy, Rhim e Jaiswal (2019, v. 93, p. 156-166) em filmes de ágar adicionados de CuS.

Ademais, os filmes ganharam maior rigidez conforme o aumento da concentração de nano sílica, em função de as partículas ficarem mais aglomeradas, o que também foi observado por Roy, Rhim e Jaiswal (2019, v. 93, p. 156-166).

### Espessura e Propriedades Mecânicas

As espessuras e as propriedades mecânicas dos filmes preparados estão indicadas na seguinte tabela:

**Tabela 1:** Espessura e propriedades mecânicas dos filmes de alginato de sódio com nano sílica.

Amostra	Espessura ( $\mu\text{m}$ )	Resistência à Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)	Módulo de Elasticidade (MPa)
CA3%	$89,1 \pm 13,8^b$	$29,2 \pm 3,9^a$	$29,1 \pm 4,6^a$	$677,3 \pm 128,0^a$
A3%N0,5%	$100,9 \pm 16,0^{bc}$	$30,6 \pm 3,8^a$	$29,3 \pm 2,6^a$	$809,6 \pm 32,7^a$
A3%N1,0%	$103,3 \pm 15,9^{ac}$	$21,1 \pm 4,9^b$	$23,3 \pm 3,5^{ab}$	$688,0 \pm 90,4^a$
A3%N1,5%	$106,4 \pm 18,2^{ac}$	$20,4 \pm 4,3^b$	$20,0 \pm 5,6^b$	$654,5 \pm 199,2^a$

Os resultados são expressos como média de cinco repetições  $\pm$  desvio padrão.

<sup>a, b, c</sup> As médias, seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem no nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

A espessura do filme controle de alginato foi de  $89,1 \pm 13,8 \mu\text{m}$  e, com a crescente adição de nano sílica, a espessura dos filmes também aumentou significativamente ( $p < 0,05$ ) até  $106,4 \pm 18,2 \mu\text{m}$ , valor obtido para o filme com 1,5 % de nano sílica. Isso acontece devido ao aumento da matéria seca proveniente do nano composto. Tal comportamento foi, também, obtido por Roy e Rhim (2020, v. 164, p. 37-44), com filmes de alginato adicionados de CuS.



A respeito da resistência à tração, nota-se que, para o filme de alginato base, foi obtido um resultado de  $29,2 \pm 3,9$  MPa. Nesse sentido, ao ser adicionado 0,5 % de nano sílica, a resistência do filme não apresentou aumento significativo em relação ao controle, porém, quando foi adicionado 1,0 e 1,5 % de nano sílica ao filme, houve uma redução da resistência à tração. A maior resistência à tração do filme controle e do filme com 0,5 % de nano sílica pode ser explicada pelo aumento das interações intermoleculares entre o alginato e a nano sílica na superfície interfacial do biopolímero. Já a diminuição da resistência à tração nos filmes com maior concentração de nano sílica (1,0 e 1,5 %) acontece devido a uma possível agregação das nano partículas.

Além disso, o alongamento na ruptura, que descreve a flexibilidade do filme, se comportou da mesma forma que a resistência à tração, ou seja, o filme controle e com 0,5 % de nano sílica apresentaram maiores valores de alongamento na ruptura em relação aos filmes com 1,0 e 1,5 % de nano sílica.

Ademais, a rigidez dos biopolímeros produzidos pode ser analisada pelo parâmetro correspondente ao módulo de elasticidade. Os resultados desse parâmetro indicam que a adição de diferentes concentrações de nano sílica não influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) na rigidez do filme.

Estes fenômenos obtidos nas propriedades mecânicas dos filmes de alginato de sódio adicionados de nano sílica produzidos eram esperados, pois outros estudos também os descreveram, vide (ROY, RHIM, JAISWAL, 2019, p. 156-166) e (ROY, RHIM, 2020, p. 37-44).

## Teor de Umidade e Permeabilidade ao Vapor de Água

Os teores de umidade, taxas e coeficientes de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de alginato de sódio com nano sílica produzidos estão indicados na tabela 2.

**Tabela 2:** Teores de umidade, taxas e coeficientes de permeabilidade ao vapor de água dos filmes de alginato de sódio com nano sílica.

Amostra	Teor de Umidade <sup>1</sup> (%)	TPVA <sup>2</sup> (g água.m <sup>-2</sup> .dia <sup>-1</sup> )	PVA <sup>2</sup> ( $\times 10^{-10}$ g.m <sup>-1</sup> .s <sup>-1</sup> .Pa <sup>-1</sup> )
CA3%	$81,3 \pm 0,3^b$	$906 \pm 24^a$	$4,0 \pm 0,4^a$
A3%N0,5%	$79,8 \pm 0,3^c$	$860 \pm 55^a$	$4,2 \pm 0,4^a$
A3%N1,0%	$82,2 \pm 0,3^a$	$768 \pm 102^a$	$3,9 \pm 0,4^a$
A3%N1,5%	$82,2 \pm 0,3^a$	$941 \pm 81^a$	$5 \pm 1^a$

Os resultados são expressos como média de quatro (1) e três (2) repetições  $\pm$  desvio padrão.

<sup>a, b, c</sup> As médias, seguidas pela mesma letra, na coluna, não diferem no nível de confiança de 95 % ( $p < 0,05$ ).

O teor de umidade do filme controle foi de  $81,3 \pm 0,3$  % e a adição de 0,5 % de nano sílica ao filme de alginato resultou em uma redução significativa ( $p < 0,05$ ) para  $79,8 \pm 0,3$  % no teor de umidade. Um efeito contrário foi observado nos filmes com adição de 1,0 e 1,5 % de nano sílica, ou seja, um aumento significativo ( $p < 0,05$ ) em relação ao controle.

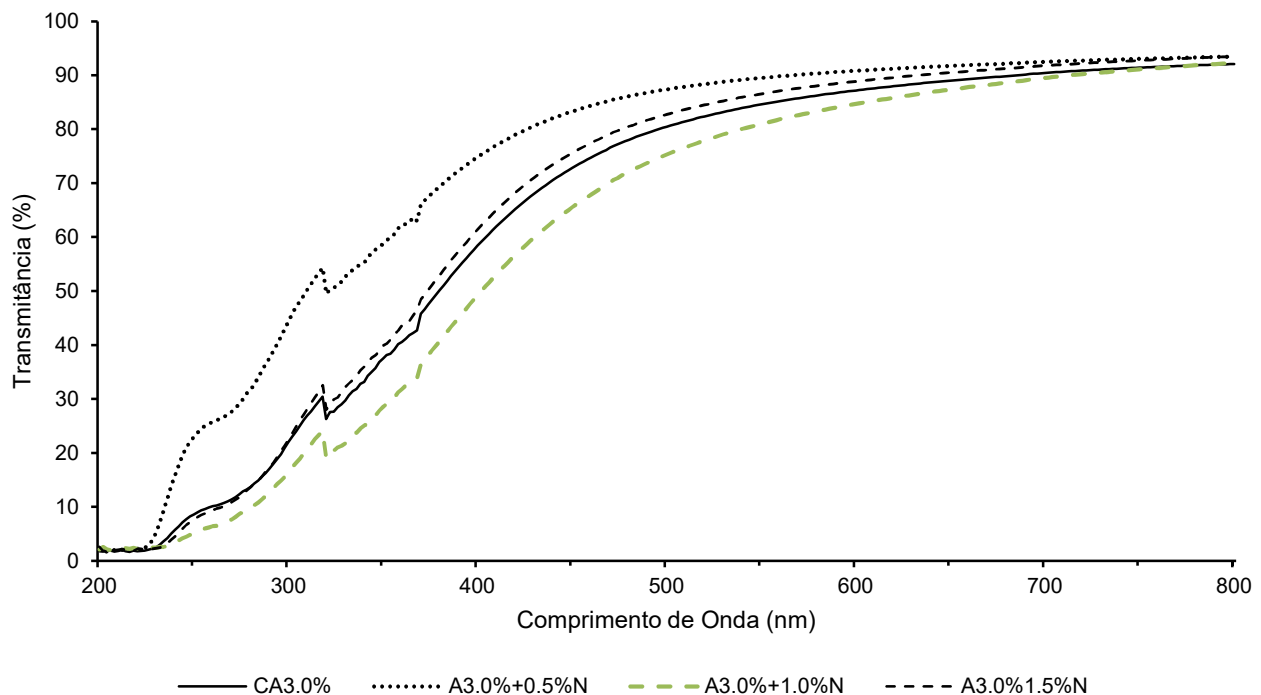
Em relação ao TPVA e PVA dos filmes de alginato, a adição das diferentes concentrações de nano sílica (0,5 – 1,5 %) não influenciou significativamente ( $p < 0,05$ ) nesses parâmetros. Embora não foi observada diferença significativa nos valores de permeabilidade ao vapor de água, os filmes com adição de 1,0 % de nano sílica apresentaram valores menores de TPVA e PVA ( $768 \pm 102$  g água.m<sup>-2</sup>.dia<sup>-1</sup> e  $(3,9 \pm 0,4) \times 10^{-10}$  g.m<sup>-1</sup>.s<sup>-1</sup>.Pa<sup>-1</sup>, respectivamente) em relação aos demais filmes.

Nesse sentido, era esperado que houvesse a diminuição da permeabilidade ao vapor de água dos filmes em função do aumento no comprimento do percurso para a difusão do vapor de

água formada pela nano sílica, que é impermeável ao vapor de água, distribuída na matriz de alginato (SHANKAR, WANG, RHIM, 2017, p. 264-271). No entanto, esse fenômeno não ocorreu nos filmes de alginato com nano sílica e, muito provavelmente, tal acontecimento é justificado pelas baixas concentrações de nano sílica utilizadas neste estudo.

## Transmissão de Luz

Os resultados de transmitância, para cada amostra, por comprimento de onda, estão descritos no seguinte gráfico:



**Figura 4:** Transmissão de luz (%) dos filmes de alginato de sódio adicionados de nano sílica.

O filme de alginato adicionado de 0,5 % de nano sílica apresentou maiores valores de transmitância tanto no UV, quanto na luz visível. Além disso, o filme controle apresentou, na maior parte dos comprimentos de onda, valores de transmitâncias semelhantes ao perfil de transmissão de luz do filme de alginato adicionado de 1,5 % de nano sílica. Por fim, o filme que apresentou menores valores de transmitâncias, na maior parte dos comprimentos de onda, foi o filme de alginato com 1,0 % de nano sílica.

Percebe-se, também, que, no início da varredura, todas as amostras são equivalentes em suas transmitâncias e que, no final da varredura, as transmitâncias de A3.0%+0.5%N e A3.0%+1.5%N se equivalem, bem como as transmitâncias de CA3.0% e A3.0%+1.0%N.

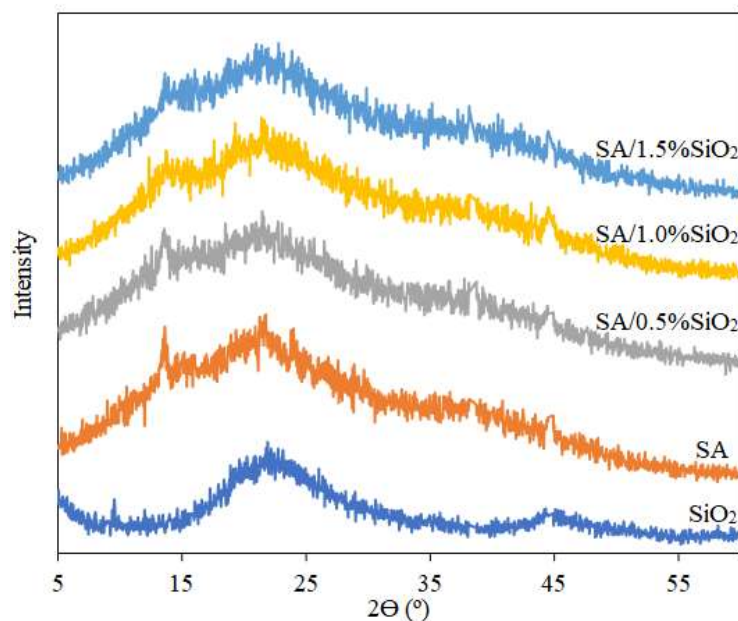
Todavia, os resultados obtidos não foram condizentes com o esperado, pois esperava-se que o CA3.0% apresentasse maior transmitância, na maior parte dos comprimentos de onda, e que as transmitâncias fossem diminuindo conforme o aumento da concentração de nano sílica, como o resultado obtido por Roy e Rhim (2020, v. 164, p. 37-44), visto que a nano sílica possui alta capacidade de absorção de luz.

## Difração de Raios-X

A Figura 5 ilustra o espectro DRX dos filmes produzidos. A nano sílica pura mostrou um pico de difração amplo e forte em  $2\theta \approx 23^\circ$ , indicando sua estrutura amorfa. Resultados semelhantes foram obtidos anteriormente (SALIMI, 2017, p. 250-259; WANG, 2016, p. 241; HOU, 2019, p. 1289-1298). O espectro DRX da amostra controle de alginato de sódio mostrou um pequeno pico de  $2\theta \approx 13^\circ$ , e quanto maior a proporção de nano sílica, menor a intensidade deste pico. Este resultado indica que a cristalinidade de alginato foi reduzida pela adição de nano sílica.

É importante mencionar que um amplo pico de difração em  $2\theta \approx 20^\circ$  também foi observado para todos os filmes baseados em alginato de sódio, o que foi ligeiramente diferente de alguns perfis DRX de filmes baseados em alginato fornecidos na literatura (YANG, 2016; YANG, XIAI, 2017, p. 45286). Isso é frequente, uma vez que o alginato é um polímero natural obtido por diferentes matérias-primas e as preparações dos filmes diferem consideravelmente, causando pequenas alterações em sua morfologia.

Finalmente, nenhum perfil DRX dos nano compostos apresentou picos característicos de nano sílica. Este resultado pode ser atribuído à baixa concentração, como também a uma esfoliação do nano material ao longo do filme.



**Figura 5:** Padrão DRX de nano-SiO<sub>2</sub>, alginato de sódio puro (SA) e filmes à base de alginato adicionados com 0,5; 1,0 e 1,5 % de nano-SiO<sub>2</sub>.

## 7. Conclusões

Os filmes com 3 % de alginato de sódio e 0,5; 1,0; e 1,5 % de nano sílica, apresentaram boa dispersão e melhorias satisfatórias quanto à espessura. Malgrado, apenas o filme com 0,5 % de nano sílica obteve melhorias na resistência à tração e no alongamento na ruptura, além de a amostra com 1,5 % ter sido a única a ter o módulo de elasticidade diminuído.

Além disso, o filme com 0,5 % de nano sílica apresentou menor teor de umidade e os filmes com 1,0 e 1,5 % apresentaram teores de umidade iguais e maiores; e, a amostra com 1,0 % do nano composto foi a única a apresentar menor permeabilidade ao vapor de água, o que não era esperado, visto que a adição de nano sílica diminui as interações entre a água e o filme.

Por fim, nas propriedades ópticas, os valores de transmitância não foram obtidos conforme

o esperado, visto que, com a adição de nano sílica, aguardava-se uma diminuição gradual dos valores de transmitância, para cada comprimento de onda, em relação à amostra controle; e, nos padrões de DRX, não foi encontrado nenhum resultado característico da presença de nano sílica nas amostras, porque, provavelmente, as concentrações das nano partículas estavam baixas e o nano material possuía caráter esfoliativo ao longo dos filmes analisados.

## 8. Referências Bibliográficas

- [1] ABBASZAD RAFI, A.; MAHKAM, M. Preparation of magnetic pH-sensitive film with alginate base for colon specific drug delivery. **International Journal of Polymeric Materials and Polymeric Biomaterials**, v. 64, n. 4, p. 214-219, 2015.
- [2] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM D882-18**: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken, 2018, 12p.
- [3] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E 1348-15**: standard test method for transmittance and color by spectrophotometry using hemispherical geometry. West Conshohocken, 2015, 3p.
- [4] ASTM INTERNATIONAL. **ASTM E96 / E96M-16**: Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of materials, West Conshohocken, 2016, 14p.
- [5] AOUADA, F. A., MATTOSO, L.H.C., LONGO, E. A simple procedure for the preparation of laponite and thermoplastic starch nanocomposites: Structural, mechanical, and thermal characterizations. **Journal of Thermoplastic Composite Materials**, v. 26, n. 1, p. 109-124, 2013a.
- [6] AOUADA, F. A., MATTOSO, L.H.C., LONGO, E. Enhanced bulk and superficial hydrophobicities of starch-based bionanocomposites by addition of clay. **Industrial Crops and Products**, v. 50, p. 449-455, 2013b.
- [7] BABU, R.P.; O'CONNOR, K.; SEERAM, R. Current progress on bio-based polymers and their future trends. **Progress in Biomaterials**, 2013, 16p.
- [8] BYUN, Y.; KIM, Y. T. Chapter 14 – Bioplastics for Food Packaging: Chemistry and Physics. **Innovations in Food Packaging (Second Edition)**, p. 353-368, 2014.
- [9] CHENG, M. Characterization and application of the microencapsulated carvacrol/sodium alginate films as food packaging materials. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 141, p. 259-267, 2019.
- [10] COLLEPARDI, S. **Influence of nano-sized mineral additions on performance of SCC. In: APPLICATIONS OF NANOTECHNOLOGY IN CONCRETE DESIGN: PROCEEDINGS OF THE INTERNATIONAL CONFERENCE**, 2005, Escócia. Escócia: Thomas Telford Publishing, 2005. p. 55-66.
- [11] GOMAA, M. Use of the brown seaweed *Sargassum latifolium* in the design of alginate-fucoidan based films with natural antioxidant properties and kinetic modeling of moisture sorption and polyphenolic release. **Food Hydrocolloids**, v. 82, p. 64-72, 2018.
- [12] HERNANDEZ, R. J.; SELKE, S. E. M.; CULTER, J. D. Mass transfer in polymeric packaging systems: sorption, diffusion, permeation and shelf life. **Plastic Packaging: Properties, Processing, Applications and Regulations**, p. 313-352, 2000.



- [13] HEWLETT, P.; LISKA, M. **Lea's chemistry of cement and concrete**. 5<sup>a</sup> ed. Oxford: Butterworth-Heinemann, 2019.
- [14] HOU, X. Effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticle on the physical and chemical properties of eco-friendly agar/sodium alginate nanocomposite film. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 125, p. 1289-1298, 2019.
- [15] INTERNATIONAL STANDARD ORGANIZATION. **ISO 4593**: plastics: film and sheeting determination of thickness by mechanical scanning. Switzerland, 1993. 2p.
- [16] JO, B.-W. Characteristics of cement mortar with nano-SiO<sub>2</sub> particles. **Construction and Building Materials**, v. 21, n. 6, p. 1351-1355, 2007.
- [17] KIM, S.; BAEK, S.-K.; SONG, K. B. Physical and antioxidant properties of alginate films prepared from *Sargassum fulvellum* with black chokeberry extract. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 18, p. 157-163, 2018.
- [18] MAHCENE, Z. Development and characterization of sodium alginate based active edible films incorporated with essential oils of some medicinal plants. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 145, p. 124-132, 2020.
- [19] NIELSEN, L.E. Models for the Permeability of Filled Polymer Systems. **J. Macromol. Sci. Part A Chem**, v. 1, 929-942, 1967.
- [20] NILSSON, F.; GEDDE, U.W.; HEDENQVIST, M.S. Penetrant diffusion in polyethylene spherulites assessed by a novel off-lattice Monte-Carlo technique. **Eur. Polym. J.**, v. 45, p. 3409-3417, 2009.
- [21] NILSSON, F.; HEDENQVIST, M.S.; GEDDE, U.W. Small-molecule diffusion in semicrystalline polymers as revealed by experimental and simulation studies. **Macromol. Symp.**, v. 298, p. 108-115, 2010.
- [22] OTHMAN, S. H. Bio-nanocomposite materials for food packaging applications: types of biopolymer and nano-sized filler. **Agriculture and Agricultural Science Procedia**, v. 2, p. 296-303, 2014.
- [23] POMPERMAYER, Levi; FÜRSTAUER, Siegfried. **Algae Compound and Carbohydrate Extracts for food Products and sustainable packaging Technology**. In: **FRAUNHOFER IVV**. Editora: Cornet.
- [24] ROBERTSON, Gordon L. **Edible, biobased and biodegradable food packaging materials**. In: **FOOD PACKAGING PRINCIPLES AND PRACTICE**, 2013, Boca Raton. Boca Raton: CRC Press, 2013, p. 49-90.
- [25] ROY, S.; RHIM, J.-W.; JAISWAL, L. Bioactive agar-based functional composite film incorporated with copper sulfide nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 93, p. 156-166, 2019.
- [26] ROY, S.; RHIM, J.-W. Effect of CuS reinforcement on the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of alginate-based composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 164, p. 37-44, 2020.

- [27] SAID, A. M. Properties of concrete incorporating nano-silica. **Construction and Building Materials**, v. 36, p. 838-844, 2012.
- [28] SALIMI, F. Preparation of modified nano-SiO<sub>2</sub> by bismuth and iron as a novel remover of methylene blue from water solution. **Journal of the Mexican Chemical Society**, v. 61, n. 3, p. 250-259, 2017.
- [29] SARAVANAKUMAR, K. Physical and bioactivities of biopolymeric films incorporated with cellulose, sodium alginate and copper oxide nanoparticles for food packaging application. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 153, p. 207-214, 2020.
- [30] SHANKAR, S.; WANG, L.-F.; RHIM, J.-W. Preparation and properties of carbohydrate-based composite films incorporated with CuO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, v. 169, p. 264-271, 2017.
- [31] SINGHA, S.; HEDENQVIST, M. S. A Review on Barrier Properties of Poly(Lactic Acid)/Clay Nanocomposites. **Polymers**, v. 12, n. 5, p. 1095, 2020.
- [32] SUTTON, A. Reduction in the absorption of dietary strontium in children by an alginate derivative. **International Journal of Radiation Biology and Related Studies in Physics, Chemistry and Medicine**, v. 19, n. 1, p. 79-85, 1971.
- [33] WANG, L. Effect of nano-SiO<sub>2</sub> on the hydration and microstructure of Portland cement. **Nanomaterials**, v. 6, n. 12, p. 241, 2016.
- [34] YANG, M. Preparation and property investigation of crosslinked alginate/silicon dioxide nanocomposite films. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 22, 2016.
- [35] YANG, M.; XIA, Y. Preparation and characterization of nano-SiO<sub>2</sub> reinforced alginate-based nanocomposite films (II). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 134, n. 38, p. 45286, 2017.
- [36] ZENKIEWICZ, M.; RICHERT, J. Permeability of polylactide nanocomposite films for water vapour, oxygen and carbon dioxide. **Polym. Test**, v. 27, p. 835–840, 2008.
- [37] ZHOU, S. The change of the properties of acrylic-based polyurethane via addition of nano-silica. **Progress in Organic Coatings**, v. 45, n. 1, p. 33-42, 2002.

## ANÁLISE DA TRANSIÇÃO SOCIOTÉCNICA DO BIOPLÁSTICO NO BRASIL À LUZ DA PERSPECTIVA MULTINÍVEL

*Huandra Siqueira Seibel<sup>1</sup>, Ednilson Silva Felipe<sup>2</sup>*

<sup>1</sup>Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil, huandrasedibel@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal do Espírito Santo, Vitória, Brasil, ednilsonfelipe.ufes@gmail.com

### Resumo

Nos últimos decênios, as questões ambientais associadas aos plásticos se tornaram uma preocupação global. Pesquisas atuais buscam alternativas ecologicamente viáveis que substituam o plástico convencional, produzido a partir de polímeros derivados do petróleo. Ocorre, porém, que ainda não está evidente se as alternativas disponíveis apresentarão melhores resultados em termos ambientais, sociais e econômicos. Permanece a necessidade de entendimentos mais sutis do plástico e seus impactos ambientais. Com base na Perspectiva Multinível (PMN), que enfatiza a coevolução dos processos de produção e da sociedade, e focando em uma dessas alternativas, o artigo visa desenvolver um panorama que contenha os principais elementos necessários para a consolidação do bioplástico<sup>3</sup> no Brasil à luz da PMN. Para tanto, analisar-se-á: as redes de atores que desenvolvem tecnologias arrojadas e disruptivas de bioplásticos no âmbito dos nichos inovadores; as principais premissas básicas contidas em um regime sociotécnico voltado para bioplásticos e os elementos atuais da dimensão macro da Paisagem Sociotécnica que têm influenciado a difusão dos bioplásticos no país. Ao analisar a transição de um padrão convencional de produção e consumo de plásticos à base de petróleo para um padrão fundamentado nos bioplásticos “*drop in*” e “*não drop in*”, conclui-se que a mesma deve passar crivo de aceitação social e ser sustentada pelo desenvolvimento de novas tecnologias. Sobre os Nichos Inovadores, depreende-se que estão em expansão no Brasil, mas o seu crescimento ainda é tímido quando comparado aos avanços mundiais. Além das indústrias e *startups*, é possível identificar a presença de nichos inovadores nos centros de pesquisa universitários, que têm desempenhado um importante papel na descoberta e desenvolvimento de bioplásticos inovadores. Sob a ótica do Regime Sociotécnico, para um produto ser aceito se faz necessário cumprir os requisitos básicos de seu substituto predominante no mercado e algumas das barreiras existentes para a transição sociotécnica – relacionadas a fatores tecnológicos e de infraestrutura, políticas governamentais, fatores culturais e psicológicos,

---

<sup>1</sup> Economista e mestranda em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável pela Universidade Federal do Espírito Santo.

<sup>2</sup> Professor do Departamento de Economia da Universidade Federal do Espírito Santo - UFES. Coordenador do GPIDECA - Grupo de Pesquisa em Inovação e Desenvolvimento Capixaba. Coordenador do Observatório do Desenvolvimento Capixaba - ODC. Doutor em Economia pelo Instituto de Economia da Universidade Federal do Rio de Janeiro. Mestre em Teoria Econômica (2006) e graduado em Ciências Econômicas (2003) pela Universidade Federal do Espírito Santo. Especialista em Controladoria e Finanças Empresariais, pela Universidade Federal de Lavras - MG (2007). Professor do Programa de Pós-Graduação em Economia/UFES e do Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Desenvolvimento Sustentável/UFES.

<sup>3</sup> Entende-se como bioplástico os chamados “*drop in*” e “*não drop in*”.

demanda, competências adquiridas - precisam ser superadas. A Paisagem Sociotécnica é a dimensão mais estável e sustenta a dinâmica predominante no Regime Sociotécnico. Há evidências de que a abundância de petróleo atual e a preferência por plásticos flexíveis, versáteis e financeiramente acessíveis, por exemplo, constituem elementos que respaldam a manutenção dos plásticos convencionais. No longo prazo, todavia, a busca por alternativas viáveis será a única via possível.

**Palavras-chave:** Bioplástico, Perspectiva Multinível, Sustentabilidade

## 1. INTRODUÇÃO

O plástico convencional é um material composto por polímeros sintéticos, advindo, em geral, do petróleo e é formado por vários segmentos repetidos chamados meros. Estes provêm da estrutura dos monômeros, moléculas que, a partir das reações de polimerização, produzem os polímeros [1]. Ele detém propriedades e funcionalidades que há décadas auxiliam a sociedade a enfrentar alguns dos seus desafios. Seja como materiais leves e resistentes em carros e aviões ou embalagens que estendem a conservação e a segurança de alimentos, trata-se de um material que tem exercido um importante papel na sociedade ao longo do tempo [2].

Em 2021, a indústria brasileira denominada “transformados plásticos”<sup>4</sup> foi responsável pela geração de 336.748 empregos através da produção de 7,1 milhões de toneladas de plásticos em 11.032 empresas distribuídas em todo o território brasileiro, o que gerou um faturamento de R\$ 127,5 bilhões para as mesmas. Os impactos econômicos do setor são relevantes: a cada R\$ 1 milhão adicional de produção do setor de transformados plásticos há o aumento de R\$ 1,3 milhão no PIB brasileiro, o aumento de R\$ 3,35 milhões na produção total da economia e são gerados 29 novos empregos no setor de “transformados plásticos” [3].

Paradoxalmente, o próprio sucesso do plástico causa grande preocupação diante do grande volume de resíduos plásticos gerados e da ameaça global ao meio ambiente. Os impactos econômicos positivos do plástico não podem, desse modo, ser as únicas variáveis analisadas, pois a pressão por demanda de matéria-prima, associada ao descarte indevido do mesmo são alguns dos principais fatores que aceleram o esgotamento dos recursos naturais não renováveis utilizados na sua produção.

O descarte indevido do plástico é um dos maiores problemas ambientais da atualidade. Em todo o planeta já foram produzidas cerca de 350 milhões de toneladas de plásticos e se estima que 85% dos resíduos sólidos presentes nos oceanos sejam constituídos desse material [4]. Ademais, uma pesquisa recente detectou a presença de polímeros entre 700nm e 500.000nm em amostras de sangue de 17 doadores saudáveis entre 22 pesquisados. Dentre os achados, quatro polímeros de alto volume de produção aplicados em plástico foram identificados e quantificados no sangue dos voluntários. Tereftalato de polietileno, polietileno e polímeros de estireno foram os mais amplamente encontrados. Assim, se faz necessário entender a exposição dessas substâncias em humanos e o perigo associado a essa exposição para mensurar o quanto essa exposição às partículas de plástico é um risco à saúde pública [5]

Agrava isso o fato de que a completa degradação de um plástico convencional pode levar pelo menos 200 anos para se efetivar por completo. Ou seja, por pelo menos dois séculos, todo o

---

<sup>4</sup> Trata-se de indústria de terceira geração, também conhecida como Transformadoras de Plásticos, e é responsável pela a moldagem e confecção por meio de resina pura do polímero ou com aditivos químicos, o que aprimora questões de forma, textura, cor e resistência, a depender da finalidade [6].



plástico produzido e descartado indevidamente estará presente em todas as esferas do meio ambiente [7]. Diante do exposto, os impactos ambientais relacionados aos plásticos e ao seu descarte são cada vez mais uma preocupação de produtores, consumidores e governos. A condenação geral dos plásticos, juntamente com a corrida para oferecer materiais de “uso único” mais limpos - ou eliminá-los completamente - é uma das principais pautas da atualidade. Qualquer afirmação de que os plásticos são melhores do que as suas alternativas é inerentemente controversa e depende dos critérios usados para medir os impactos de materiais específicos [8].

Das alternativas possíveis, o bioplástico se destaca como uma das possibilidades de substituição do plástico convencional. Diversos são os benefícios proporcionados pela adoção de bioplásticos, os quais dizem respeito, sobretudo, a aspectos de cunho ambiental, social e econômico, destacam-se: a redução da emissão dos gases que causam o efeito estufa, a melhoria das opções de destinação dos resíduos sólidos, a redução da dependência do petróleo, o fomento de geração de empregos etc. [9].

O plástico convencional é produzido majoritariamente à base de petróleo, como dito. Todavia, as alternativas sustentáveis emergentes podem ser produzidas por meio de uma infinidade de biomassas naturais ou produzidas artificialmente em laboratórios. A classificação dos bioplásticos, seguida por boa parte dos países, abrange duas vertentes: uma relacionada à origem do material e a outra à sua degradação. Pode-se considerar um material bioplástico se for parcial ou totalmente de fonte renovável. Assim, é possível afirmar que ele não precisa ser biodegradável para ser classificado como biopolímero [10].

Em uma abordagem voltada para o bioplástico, é necessário diferenciar o bioplástico *drop in* do não *drop in*. O termo *drop in* é utilizado para biopolímeros cujas especificações sejam aplicáveis no mercado absorvendo a tecnologia já existente e sem demandar investimentos relevantes em ativos específicos [11]. Tratam-se de biopolímeros esteticamente idênticos aos plásticos convencionais, que são feitos total ou parcialmente de base biológica, mas não são biodegradáveis. Os principais plásticos *drop in*, por sua vez, são o bio-polietileno (PE), bio-polipropileno (PP), tereftalato de bio-polietileno (PET) e o policloreto de vinila (PVC). No que tange aos bioplásticos não *drop in* possui base biológica e biodegradável. As principais bases de materiais utilizadas em sua produção são o Ácido Polilático (PLA), o Ácido de Polihidroxicanoato (PHA), o polietileno-2,5-furandicarboxilato (PEF) e o Polihidroxibutirato (PHB) [11, 12].

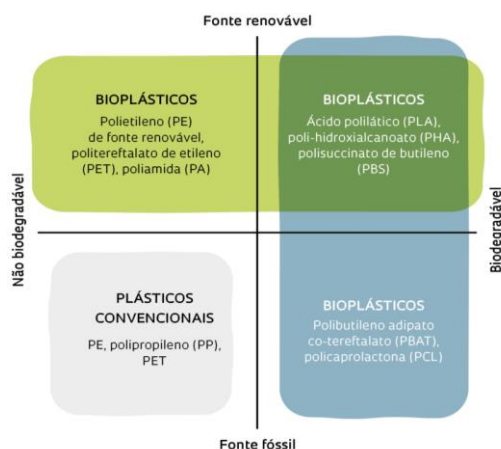


Fig. 1. Classificação dos plásticos quanto à matéria-prima [25]

Atualmente, os Estados Unidos, a Europa e os países do sudeste asiático são os grandes atores do mercado de bioplásticos, mas o Brasil pode se tornar um importante centro de produção devido ao seu papel no setor de produção de *commodities*, em especial através da cana de açúcar que é uma importante matéria prima na produção de biopolímeros [13]. Estima-se que o país representou 9,5% do total produzido no mundo, com aproximadamente 200 mil toneladas produzidas em 2019 [14]. As oportunidades presentes no Brasil graças, sobretudo, às suas vantagens comparativas estão principalmente relacionadas ao fato do país possuir a maior biodiversidade do planeta; os menores custos na produção de biomassa, com ênfase à cana de açúcar; e uma agricultura tropical avançada, calcada na aplicação da ciência e da tecnologia [15].

Para que a projeção de crescimento se perpetue no longo prazo se faz essencial que o bioplástico atenda às expectativas já supridas pelo plástico convencional. As tecnologias utilizadas na produção de bioplástico devem ser capazes de proteger e manter as propriedades físicas do produto, inclusive garantindo higiene e segurança - apresentando o mesmo nível de desempenho dos produtos convencionais [16]. Entretanto, este não é apenas um desafio de cunho tecnológico, mas também socioeconômico, uma vez que o estabelecimento de um novo produto requer a utilização de novas tecnologias e a aceitação de seus consumidores. Maturana, [[17] reforça afirmando que os bioplásticos apresentam dificuldades de inserção no mercado que transcendem à questão tecnológica, pois há barreiras relacionadas à matéria-prima, a aspectos financeiros, à percepção pública, à necessidade de políticas governamentais etc.

À vista disso, tem-se o seguinte problema de pesquisa: à luz da transição sociotécnica e da Perspectiva Multinível (PMN), quais os desafios precisarão ser enfrentados pelos bioplásticos *drop in* e não *drop in* nas possibilidades de se tornarem substitutos perfeitos do plástico convencional no longo prazo?

## **OBJETIVO**

Posto isso, o objetivo da pesquisa é propor o desenvolvimento de um panorama que contenha os principais elementos necessários para a consolidação do bioplástico *drop in* e não *drop in* no Brasil à luz da PMN. Para esse fim, analisar-se-á:

- As redes de atores que desenvolvem tecnologias arrojadas e disruptivas de bioplásticos *drop in* e não *drop in* no âmbito dos nichos inovadores no Brasil;
- As principais premissas básicas contidas em um regime sociotécnico voltado para bioplásticos *drop in* e não *drop in* e
- Os elementos atuais da dimensão macro da Paisagem Sociotécnica que têm influenciado a difusão dos bioplásticos *drop in* e não *drop in* no Brasil.

## **MÉTODOS E MATERIAIS**

A metodologia adotada neste artigo foi de revisão bibliográfica sistemática, baseada na técnica de leitura e análise de fontes bibliográficas e documentais. Na fase preliminar da pesquisa, foram selecionados aproximadamente 150 artigos extraídos, sobretudo, das bases SCOPUS, *Web of Science* e Google Acadêmico. Todos os seus resumos foram avaliados e, a partir desse ponto, selecionados aproximadamente 60 artigos para leitura aprofundada e construção da estrutura básica deste artigo.

A pesquisa em comento é caracterizada como exploratória e natureza qualitativa. Os estudos qualitativos têm como base o estudo e a análise do universo empírico em seu ambiente natural. Os dados são coletados em campo e o pesquisador não parte de uma hipótese estabelecida *a priori* e não se preocupa em coletar dados que corroborem ou neguem uma suposição. Parte de questões e interesses amplos, que vão se tornando mais diretos e específicos no transcorrer da investigação [18].

## 2. RESULTADOS

As transições sociotécnicas ganharam notoriedade por volta do ano 2000, após serem incorporadas à agenda política, científica, tecnológica e ambiental dos Estados Unidos e da Europa [19]. Por conseguinte, pesquisadores adotaram o termo “investigação da transição” e o relacionaram com a área acadêmica que estuda a inovação de sistemas amplos e as transformações sociais que vão ao encontro do desenvolvimento sustentável. Elas podem ser definidas como processos graduais e contínuos de mudanças nos quais o caráter estrutural da sociedade se transforma. Para esses autores, as transições não são uniformes e nem possuem processos previamente determinados, pois estão relacionados a infinitas possibilidades de mudanças cuja direção, velocidade e escala podem ser influenciadas, mas não controladas [20

Arie Rip, Johan Schot, René Kemp e Frank Geels foram os principais precursores dos estudos relacionados às transições sociotécnicas. De maneira geral, eles se dedicaram a entender e modelar os amplos processos de mudanças. A principal delas se refere à escala multinível, que reconhece elementos a nível macro, meso e micro que, juntos, formam a Perspectiva Multinível (PMN) [20, 21].

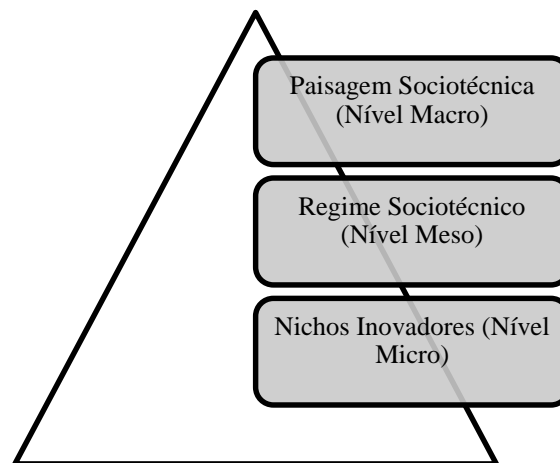


Fig. 2. Níveis da Perspectiva Multinível (PMN)

Conceitualmente, a Perspectiva Multinível é uma teoria que define padrões dinâmicos gerais em transições sociotécnicas e entende que as transições são processos não lineares que resultam da interação de três níveis analíticos: nicho inovador (micro), regime sociotécnico (meso) e paisagem (macro) [2, 5]. Para Geels [23], cada um desses níveis ou dimensões se refere a uma configuração heterogênea de elementos. Os níveis considerados “elevados” são mais estáveis do que níveis “mais baixos” em termos de número de atores e grau de alinhamento entre os elementos. Tratam-se de níveis que se correlacionam entre si e que possuem dimensões de

aprofundamento, à medida que vão migrando do nível micro para o macro, além de características específicas e bem delimitadas, como é possível evidenciar a seguir.

## 2.1 - NICHOS INOVADORES

Na dimensão micro estão agrupados os nichos inovadores compostos por pequenas redes de atores que desenvolvem tecnologias arrojadas e disruptivas [19]. Trata-se de espaços protegidos, tais como: laboratórios de Pesquisa e Desenvolvimento (P&D), projetos de demonstração financiados ou pequenos nichos de mercado nos quais os usuários têm demandas específicas e/ou estão dispostos a apoiar inovações emergentes. Os atores dos nichos inovadores, como empreendedores e *startups*, trabalham em inovações radicais que se desviam dos regimes predominantes e esperam que as suas novidades sejam promissoras e, eventualmente, utilizadas no Regime Sociotécnico - ou, no melhor dos cenários, substituídas pelas práticas convencionais vigentes [23].

Atualmente no Brasil, no que tange à produção de plástico, é possível identificar o surgimento de indústrias que têm investido no desenvolvimento do bioplástico *drop in* e não *drop in* e formam parte do nicho inovador do bioplástico do país, algumas delas são:

<b>Empresa</b>	<b>Originários da fonte renovável (<i>biobased</i>) e Biodegradáveis não <i>drop in</i></b>	<b>Originários da fonte renovável (<i>biobased</i>) e recicláveis (não biodegradáveis) <i>drop in</i></b>	<b>Normas que atendem</b>
Additiva	Polímero de Amido e Outros	-	EN13432, ASTM6400
Akro-Plastic	PHA e Outros	-	EN13432
Activas	Biocomposto PLA	PE Verde	Possui os seguintes selos: CO2 Neutro, ADIRPLAST - Distribuição Sustentável, Certificado Great Place To Work, Adisplast
Basf	PLA e Outros	-	EN13432, ASTM6400, ABNT 15448-1, ABNT 15448-2
Bioelements	Polímero de Amido	-	EN13432, Astm6400, ABNT 15448-1, ABNT 15448-2
Biofibre	Polímero de Amido, PLA, PHA e PHB	-	EN13432
Biologiq	Outros	-	ASTM6400



<b>Empresa</b>	<b>Originários da fonte renovável (<i>biobased</i>) e Biodegradáveis não <i>drop in</i></b>	<b>Originários da fonte renovável (<i>biobased</i>) e recicláveis (não biodegradáveis) <i>drop in</i></b>	<b>Normas que atendem</b>
Braskem	-	PE e PP a partir de bioetanol	Não informado
Celomax	Celofane a partir da celulose	-	-
Earth	PLA	-	EN13432, ASTM6400
EcoVentures	Outros	Outros	-
Entec	Polímero de amido e Outros	Outros	-
Futamura	Filme de celulose flexível fabricado a partir de polpa de madeira renovável	-	UE EN13432
Kaneka	PHA E PHB	-	-
Máxxima	Polímero de Amido, PLA e Outros	-	ABNT 15448-2
Novatrigo	Polímero de Amido	Outros	EN13432, ASTM6400, ABNT 15448-1, ABNT 15448-2
Petropol	Polímero de Amido, PLA e Outros	Outros	EN13432, ADTM6400, ABNT 15448-1, ABNT 15448-2
Piramidal	Outros	-	EN13432
Res Brasil	Polímero de Amido, PLA e Outros	-	EN13432, ASTM6400, ABNT 15448-1, ABNT 15448-2
Tiken	Outros	-	EN13432, ASTM6400
Veelore	Polímero de Amido	Outros	EN13432

**Quadro 1. Exemplos de empresas brasileiras que produzem plásticos *drop in* e não *drop in*. [13].**

No que tange exclusivamente ao bioplástico *drop in* é importante destacar que a Braskem é a principal indústria brasileira que produz esse tipo de material:

O principal *player* a nível mundial produtor de bioplásticos *drop in* é a empresa brasileira Braskem com o biopolietileno (*I'am green*) [24]. Os chamados plásticos verdes produzidos pela Braskem são elaborados a partir de eteno verde derivado do etanol de cana-de-açúcar, monômero utilizado para a produção do polietileno verde-PE [25].

Trata-se de um Nicho em desenvolvimento - quando se compara a produção de bioplásticos do Brasil com a produção mundial – todavia em expansão. Além das indústrias e *startups*, é possível identificar a presença de nichos inovadores nos centros de pesquisa universitários, que, ao longo dos anos, desempenham um importante papel na descoberta e desenvolvimento de bioplásticos inovadores.

Instituição	Estado	Inventor	Material usado	Patente	Ano
Instituto Federal De Educação, Ciência e Tecnologia Do Rio De Janeiro - IFRJ	RJ	Luisa Luz Marçal	Xantana	WO2013181731A1	2013
Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia do Rio de Janeiro - IFRJ	RJ	Luisa Luz Marça	Albedo da laranja (citrus sinensis)	BR102020016902A2	2020
		Thays Almeida Da Silva			
Unicamp	SP	Farayde Matta Fakhouri	Amido e Gelatina	BRPI0901408A2	2009
		Fernanda Paula Collares Queiroz			
		Lucia Helena Inoocentini Mei			
Instituto Federal De Educação Ciência e Tecnologia Sul-Rio-Grandense - IFSUL e Universidade Federal De Pelotas - UFPEL	RS	Claire Tondo Vendruscolo	Xantana	WO2013181731A1	2013
		Angelita da Silva Moreira			
		Cléia de Andrade Salles			
		Carmen Iara			
		Walter Calcagno			
Grupo de Bioengenharia e Biomateriais, localizado na FCF da	SP	UNESP	Amido, glicerol e ácido acético		

Instituição	Estado	Inventor	Material usado	Patente	Ano
UNESP Araraquara					

**Quadro 2. Exemplos de bioplásticos patenteados por pesquisadores de universidades brasileiras [26].**

Como detalhado, Instituições públicas tais como UNICAMP, IFRJ, UNESP Araraquara, por exemplo, patentearam bioplásticos entre os anos de 2009 a 2020. Dentre os tipos de bioplásticos criados estão na lista os produzidos à base de Xantana, Albedo da laranja (*citrus sinensis*), Amido, glicerol e ácido acético etc.

De modo geral, à luz da teoria, Jaso Sánchez et al. [19] alegam que os autores externos ao Regime Sociotécnico (cientistas, acadêmicos, ambientalistas, biotecnólogos, *startups* etc. – todos integrantes dos Nichos Inovadores) ensaiam tecnologias alternativas e são importantes para ressaltar as limitações do Regime Sociotécnico. Afirmam também que a transição sociotécnica ocorre em processos graduais e contínuos de transformações e é fomentada pela pressão social e, por vezes, política, que esses atores enfrentam. Outro fator que pressiona os processos de pesquisa e desenvolvimento (P&D) é o reconhecimento das limitações materiais e estruturais que enfrentam o sistema de produção vigente.

## 2.2 - REGIME SOCIOTÉCNICO

De maneira geral, o regime significa um conjunto social definido por atores, práticas, padrões, estruturas industriais. Ele é caracterizado por dimensões como: tecnologias, práticas dos usuários e aplicações; significado simbólico da tecnologia; infraestruturas; estrutura da indústria; políticas e conhecimento [22].

Apesar da dominância de um paradigma tecnológico, que consiste na prevalência das indústrias produtoras de plástico convencional, ao longo do tempo certos parques tecnológicos alternativos foram se desenvolvendo nos nichos inovadores, para fins de aplicações pontualmente específicas [27], e é exatamente nas dimensões dos nichos sociotécnicos que o modelo de PMN e os estudos de transições fazem germinar as inovações que poderão dar lugar às transformações de Regimes Sociotécnico no longo prazo.

Nas fases iniciais de desenvolvimento de produtos inovadores as novas tecnologias empregadas na produção estão mal desenvolvidas, em termos das necessidades dos usuários, e são em geral, principalmente custosas devido à baixa escala de produção e por não terem sido testadas pelos consumidores em larga escala. [27] Algumas das barreiras existentes para a transição sociotécnica podem estar presentes nos elementos do Regime Sociotécnico (fatores tecnológicos e de infraestrutura, políticas governamentais, fatores culturais e psicológicos, demanda, competências adquiridas etc.). Posto isso, o quadro seguinte apresentará algumas premissas básicas que podem ser encontradas no nível do Regime Sociotécnico.

Fator	Premissa Básica
Fatores tecnológicos e de infraestrutura	Nas primeiras fases de desenvolvimento, as novas tecnologias geralmente estão mal desenvolvidas em termos das necessidades dos usuários e são caras devido, sobretudo, à baixa escala de produção e por não terem sido testadas pelos consumidores em larga escala. Além disso, novas tecnologias podem requerer tecnologias complementares que não estão disponíveis ou são caras para usar.
Políticas governamentais	Não existem incentivos claros para o desenvolvimento de novas tecnologias específicas que possam guiar os desenvolvedores e investidores. A indústria fica incerta e relutante para investir em alternativas arriscadas.
Fatores culturais e psicológicos	Não há uma ideia clara do que é o produto que desejam consumir e alternativas sustentáveis podem não estar de acordo com essa imagem.
Demanda	Os usuários têm preferências e evitam riscos. Se as novas tecnologias não provarem seu valor e seu significado simbólico ainda não está claro, poucos consumidores vão estar dispostos a pagar. Essa insegurança dos consumidores é uma razão para que as indústrias de novas tecnologias não disponibilizem novos produtos no mercado. Tornar um protótipo em um produto de massa é um processo longo e arriscado. Eles preferem evitar riscos e investir nas preferências dos consumidores.
Competências adquiridas	É em torno da competência que se alinham as técnicas (produtos, processos de produção, atividades de P&D) e os processos organizativos ( <i>marketing</i> , estratégias e rotinas organizacionais). Cursos e associações profissionais também precisam se adaptar às novas tecnologias. Roysen et al. [28] - adaptado.

**Quadro 3. Principais premissas básicas contidas em um Regime Sociotécnico [28].**

Posto isso, tem-se o direcionamento da análise de regime sociotécnico para os bioplásticos:

### **2.2.1 FATORES TECNOLÓGICOS E DE INFRAESTRUTURA**

As tecnologias dominantes na indústria de plásticos geralmente refletem a lógica de economia linear nos quesitos de desempenho e durabilidade. No entanto, mais inovação em plásticos e *designs* alternativos também podem promover a reutilização, reciclabilidade e biodegradabilidade de produtos plásticos, ou até mesmo eliminar a necessidade de uso de plástico [29]. O plástico verde *drop in* produzido nas plantas da Braskem, tem sido bem difundido no Brasil e no mundo. Segundo Hellvig et al [30], a referida empresa é a única produtora mundial de polietilenos verdes (polietileno de alta densidade (PEAD) e polietileno



linear de baixa densidade (PELBD) e possui grande destaque mundial mesmo não sendo a maior detentora de patentes relacionadas a polietilenos (PEs) e polipropileno verdes (PP).

Não é possível, todavia, fazer a mesma afirmação quanto ao plástico não *drop in*. Em geral, esses são biopolímeros cujas características e propriedades se diferem dos plásticos existentes no mercado vigente. Não se trata de substitutos perfeitos dos polímeros já conhecidos de origem fóssil, mas de novas moléculas, materiais alternativos, com aplicabilidades diferentes graças às suas propriedades diferenciadas [31]. Os autores pontuam que:

O caráter de inovação disruptiva dos não *drop in* promove a destruição de capital já constituído da indústria do plástico convencional e dos bioplásticos *drop in*, o que configura uma barreira para a difusão da inovação na medida em que exige a readequação do maquinário por parte da indústria. Por outro lado, devido a essa característica, as moléculas não *drop in* também abrem oportunidades para novas aplicações ainda desconhecidas. (pg. 387)

Na visão dos autores, por se tratar da produção de material inovador (bioplástico não *drop in*), que exige novas tecnologias, um de seus maiores desafios seria a readequação de todo o maquinário utilizado na indústria convencional, o que eles denominaram como “destruição de capital já constituído da indústria do plástico convencional e também do plástico *drop in*”. O plástico *drop in*, nesse sentido, tem encontrado maior espaço nas projeções futuras para os bioplásticos ao proporcionar aos agentes envolvidos uma menor percepção de riscos, uma vez que o *drop in* pode ser produzido sem a necessidade de confronto com o Regime Sociotécnico estabelecido e demandam mudanças estruturais consideradas “gerenciáveis” pelos inovadores [32].

### 2.2.1 POLÍTICAS GOVERNAMENTAIS

Conceitualmente, política pública é uma diretriz elaborada para enfrentar um problema público. Trata-se de um conceito abstrato que se materializa com instrumentos concretos, tais como leis, programas, campanhas, obras, prestações de serviços, subsídios, impostos e taxas, decisões judiciais etc. É possível haver políticas públicas em múltiplas áreas (meio ambiente, educação etc.), em múltiplos níveis de atuação (internacional, nacional, estadual e municipal) e com o envolvimento de múltiplos atores protagonistas (órgãos multilaterais, governos, organizações privadas, ONGS etc.) [33].

Desde os anos 80, é possível identificar esforços para a implantação de políticas públicas voltadas para biotecnologia no país [34], mas os principais avanços começaram a ocorrer, de fato, a partir da década de 90. A exemplo tem-se a Lei de Propriedade Industrial (LPI nº 9.279/1996), que pode ser considerada um marco ao possibilitar que produtos biotecnológicos, e seus processos de obtenção, pudessem ser patenteados, assim como os produtos químicos, farmacêuticos e alimentares. Nessa linha, merece destaque também a promulgação da lei que criou um sistema *sui generis* para a proteção das variedades de plantas, a Lei de Proteção de Cultivares (9.456/1997) [36].

Em 2001, evidencia-se a Lei 10.332/2001[37], que instituiu mecanismo de financiamento para o Programa de Ciência e Tecnologia para o Agronegócio (CT-AGRO) para o Programa de Fomento à Pesquisa em Saúde, para o Programa Biotecnologia e Recursos Genéticos – Genoma, para o Programa Ciência e Tecnologia para o Setor Aeronáutico e para o Programa de Inovação e Competitividade e dá outras providências.

Nesse ínterim, destaca-se a promulgação da Lei da Inovação, a Lei nº 10.973, de 2 de dezembro de 2004, regulamentada pelo Decreto nº 5.563/05, que tem por objetivo fomentar as parcerias

entre as universidades e empresas, marco relevante, uma vez que permitiu que as pesquisas desenvolvidas nos centros de pesquisa incrementassem a produtividade da economia. Seis anos depois, em 2007, consta a aprovação da Política de Desenvolvimento da Biotecnologia (Decreto nº 6.041/07), visando estabelecer ambiente adequado para o desenvolvimento de produtos e processos biotecnológicos inovadores e garantir a continuidade de pesquisas biotecnológicas, com foco naquelas consideradas estratégicas [36].

Mais recentemente, em 2019, tem-se a implantação do Programa Bioeconomia instituído pela Portaria nº 121, de 18 de junho de 2019 [38], cujo objetivo geral é promover a articulação de parcerias entre Poder Público, pequenos agricultores, agricultores familiares, povos e comunidades tradicionais e seus empreendimentos e o setor empresarial, visando a promoção e estruturação de sistemas produtivos baseados no uso sustentável dos recursos da sociobiodiversidade e do extrativismo, da mesma forma a produção e utilização de energia a partir de fontes renováveis que permitam ampliar a participação desses segmentos nos arranjos produtivos e econômicos que envolvam o conceito da bioeconomia.

Quanto às iniciativas já implantadas no país para redução e controle dos impactos negativos do plástico convencional é importante destacar a Política Nacional de Resíduos Sólidos (Lei nº 12.305/2010), considerada um importante marco legal que trouxe para o país instrumentos institucionais capazes de promover o controle da poluição causada pelos resíduos sólidos, em especial quanto ao material plástico [39].

Não há, nacionalmente, lei específica que promova restrições ou banimento para plásticos descartáveis. Alguns estados e municípios, todavia, já aprovaram leis ordinárias nesse sentido no âmbito de sua jurisdição [39]. A cidade de São Paulo é apontada como que mais avançou na proibição do plástico de uso único [39]. Fortalece esse argumento o Decreto nº 55 de 2015, da Autoridade Municipal de Limpeza Urbana (AMLURB) de São Paulo, que especifica que as sacolas plásticas reutilizáveis devem ser fabricadas com 51% de matéria-prima proveniente de tecnologias sustentáveis: bioplásticos, de fontes renováveis ou naturais de recomposição e reciclável e o Decreto nº 55.827, regulamentador da Lei nº 15.374 de 2011, que proíbe a disponibilização de sacolas plásticas descartáveis nos estabelecimentos comerciais do município de São Paulo e que estimula o uso de sacolas reutilizáveis [31].

Barbato e Pamploma [31] tecem de certa forma ponderada crítica às ações superficiais das instituições públicas, por pouco se aproximarem de políticas e programas que de fato fomentem a inserção dos mesmos no mercado:

A atuação ativa das instituições, não apenas regulando a composição de certos produtos descartáveis na sociedade (por exemplo, sacolas e canudos plásticos), iniciativa que se mostrou pouco eficiente aos olhos dos agentes empresariais, mas atuando em políticas e programas de investimentos voltados para a indústria de base do plástico, poderia representar avanços no longo prazo para a difusão dos bioplásticos. (pg. 23)

Considerando a dimensão da indústria de plásticos convencionais e os impactos por ela causados, a quantidade e a intensidade de políticas públicas existentes ainda são relativamente insignificantes para que se possa assegurar um modelo sustentável para a indústria dos plásticos. A falta de regulação e de políticas de apoio de longo prazo são empecilhos para o desenvolvimento do mercado [40].

Como visto, ao longo dos anos o Brasil criou leis e programas de apoio e desenvolvimento científico e de inovação para a atividade da biotecnologia e redução do plástico. O cerne da questão é que as iniciativas, programas e ações precisam de aprimoramento na articulação institucional e regulatória para promover os avanços necessários para o desenvolvimento e

consolidação do tema no país. Para Castilho [41], está evidente que a legislação nacional acerca da exploração de recursos biológicos necessita de aprimoramentos e que há estudos que comprovam essa necessidade, a exemplo do relatório da Confederação Nacional da Indústria e da *Harvard Business Review Analytic Services*, que afirma que o marco regulatório relacionado à bioeconomia deve ser aprimorado, adequando-se à totalidade da legislação nacional acerca do tema com impacto direto sobre os setores industriais.

Sobre o trecho da premissa básica que diz “(...) a indústria fica incerta e relutante para investir em alternativas arriscadas”, encontra consonância com essa afirmação a análise de Maia Neto [39] ao afirmar que as principais dificuldades encontradas para a aprovação de eventuais projetos de leis voltados para a redução e eliminação do plástico convencional não perpassam a ordem jurídica, mas sim a política. Isso porque, segundo ele, é preciso considerar que o *lobby*<sup>5</sup> da indústria de plástico é forte e atua contrariamente à aprovação das proposições que tramitam no Congresso Nacional. As mesmas empresas químicas e petroquímicas que discutem interna e publicamente a crise a poluição dos plásticos são as mesmas que resistem fortemente aos esforços para limitar a produção de plástico e os danos que ele causa. Tais empresas adotam uma estratégia dupla de lobby e publicidade de alto perfil, ao afirmarem que o “lixo” é um problema de comportamento do consumidor que pode ser solucionado unicamente com a reciclagem [42].

### 2.2.3 – FATORES CULTURAIS, PSICOLÓGICOS E DEMANDA

A evolução ou transição de plásticos convencionais para bioplásticos deve ser tecnológica e economicamente viável e socialmente desejável, sendo necessário obter *insights* sobre as percepções das partes envolvidas nesse processo de transição Taufik et al. [43]. Identificar os impulsos de compra dos consumidores torna-se um elemento-chave para o desenvolvimento assertivo do mercado de produtos bioplásticos. No entanto, poucos estudos investigaram esses fatores Notaro et al. [44]. De modo geral, o que a maior parte das pesquisas tem em comum é que as decisões de compra por produtos bioplásticos são motivadas pelas intenções dos consumidores, pelos valores associados ao “consumidor verde”, pelas atitudes em relação aos bioplásticos, pelo altruísmo [45, 46], bem como pelas características sociodemográficas, tais como idade, sexo, escolaridade e renda [47].

Nota-se também que o custo do bioplástico está diretamente relacionado à disposição do consumidor em adquiri-lo. Todavia, a produção de bioplásticos permanece limitada, sobretudo, devido aos altos custos atrelados ao processo de produção. A incapacidade de se produzir em larga escala ocorre porque o custo do bioplástico é 2 a 3 vezes maior do que o plástico convencional. Além disso, a maior parte dos países ainda carece de tecnologia adequada para a fabricação dos mesmos. Para além do custo, como dito, as pesquisas sugerem que a falta de conscientização do consumidor também diminui o uso de bioplásticos [44]. Programas voltados para ampliar a conscientização do consumidor sobre os benefícios ambientais dos bioplásticos

---

<sup>5</sup> A palavra é usada de forma bastante abrangente, para designar a defesa de interesses diante de qualquer indivíduo que pode tomar uma decisão. Trata-se de um instrumento democrático de representação de interesses [61].

em comparação aos plásticos convencionais à base de petróleo são fundamentais, nesse sentido, para amplificar o mercado e a aceitabilidade do bioplástico [48].

A mudança direta e indireta no uso da terra pode ser considerada um dos aspectos mais críticos para o ciclo de vida do bioplástico em comparação com o ciclo de vida do plástico [49]. Nesse sentido, a produção de polímeros à base de plantas pode competir com a terra necessária para cultivar alimentos para consumo humano, reduzindo assim a disponibilidade de alimentos [50]. Em consonância com tais argumentos, [51] disseram que os bioplásticos devem ser produzidos usando resíduos de outro processo para evitar pressão sobre as terras agrícolas e evitar problemas de segurança alimentar.

Ainda nessa pesquisa, [51] identificam que um grupo de consumidores demonstrou desconfiança com relação à indústria e concluiu que o uso de bioplásticos por parte das empresas seria apenas uma estratégia de *marketing* para elevar os preços dos produtos. Ademais, Herrmann et al. [52] apontaram em seus estudos para o fato de que há muita incerteza em relação à sustentabilidade do bioplástico entre os consumidores e que eles percebem o bioplástico como *greenwashing*<sup>6</sup>, e não como uma alternativa sustentável ao plástico convencional.

No que tange ao Brasil, Kochanska et al. [53] afirmam que, embora exista uma compreensão geral da importância da poluição plástica, não há pesquisas específicas sobre a aceitação social de alternativas ao plástico de uso único nos setores de alimentos e bebidas, por exemplo. De modo geral, a questão sobre a aceitação do consumidor quanto aos produtos bioplásticos ainda não foi verdadeiramente respondida, pois os mesmos ainda não foram comercializados de maneira ampla pelas empresas - que ainda estão focadas na produção e nos aspectos técnicos de desenvolvimento desses produtos [54].

#### 2.2.4 COMPETÊNCIAS ADQUIRIDAS

Parte da premissa que o desenvolvimento de produtos e serviços inovadores precisa passar pela qualificação e capacitação do corpo técnico que atua na produção dos mesmos. No atual ambiente de negócios, as empresas precisam encontrar novas estratégias para serem “verdes”, ao passo que tecnologias inovadoras devem ser compreendidas tanto pelos consumidores quanto e pelos profissionais que atuam em seu desenvolvimento [55].

Sobre as exigências da demanda, de maneira geral, para um produto ser aceito no regime sociotécnico ele deve cumprir todos os requisitos básicos de seu substituto anteriormente predominante no mercado. Um contraponto relevante é que, independente da matéria-prima biosustentável utilizada, o produto deve conter os mesmos requisitos do plástico convencional. Por exemplo, se o plástico comum oferece propriedades de barreira, o bioplástico deve ser capaz de fornecer barreiras ao ar, água ou qualquer outro elemento originário de ambiente externo [56].

---

<sup>6</sup> O *greenwashing* pode ser praticado por governos, organizações não governamentais, empresas e corporações, de iniciativas públicas ou privadas ou, ainda, por pessoas que visam obter vantagens a partir de práticas ambientais que não correspondam com a realidade. Além disso, o termo está diretamente associado às ações de *marketing* feitas por governos, empresas ou organizações corporativas para enfatizar suas atividades com boas práticas ambientais, minimizando os impactos ambientais negativos da linha de produção ou valorizando indevidamente o produto ou mercadoria. Cria-se um modelo falso, que deturpa a realidade, promove o exagero, tudo para angariar benefícios ambientais de um produto [62].

Ademais, além do aprimoramento e impulsionamento de inovações tecnológicas, se faz necessário também investir em estratégias de *marketing* para elevar o conceito dos bioplásticos frente ao mercado. Preços altos e atividades de *marketing* ruins influenciam os volumes de vendas de produtos bioplásticos - essa premissa reforça a necessidade de estratégias positivas e assertivas Lettner et al., [57]. Nessa toada, é importante destacar que o valor percebido seja comunicado na estratégia de *marketing* quando se tratar de produtos bioplásticos, especialmente porque os bioplásticos ainda são mais caros de se produzir do que os convencionais, como já fora abordado. Os consumidores precisam conhecer esses produtos e estar dispostos a pagar mais por eles, reconhecendo os seus benefícios para o meio ambiente. Para tanto, será necessário promover campanhas de estratégia de educação do cliente, que forneçam informações sobre a importância de tais produtos e seu uso. As empresas podem, também, usar atividades de *marketing* social para ajudar a desenvolver e modificar atitudes, intenções e consciência [58].

Ante ao exposto através dos fatores apresentados, os desafios para a transição sociotécnica, na dimensão do regime sociotécnico, podem ser inúmeros. Entender as nuances dessa dimensão é um ponto crucial, pois, como colocado por Jas Sánchez et al. [19], o regime sociotécnico pode ser considerado o “coração” da PMN porque é nele que se encontram os mecanismos estabilizadores e as oportunidades necessárias para a mudança/transição.

### **2.2.3 - PAISAGEM SOCIOTÉCNICA**

Na dimensão macro encontra-se a Paisagem Sociotécnica com elementos exógenos aos atores do Regime Sociotécnico e Nicho Inovador, sobre os quais dificilmente ambos conseguem exercer alguma influência (positiva ou negativa). A Paisagem Sociotécnica é a dimensão mais estável e é quem sustenta a dinâmica predominante no Regime Sociotécnico [21, 22]. Ela pode ser definida como o conjunto de tendências estruturais, exógenas às tendências às tecnologias, que formam o contexto da trajetória tecnológica, tais como o preço do petróleo, crescimento econômico, guerras, emigração, contexto político, cultural e normativo, problemas ambientais etc. [28].

A abundância de petróleo atual e a preferência por plásticos flexíveis, versáteis e financeiramente acessíveis constituem elementos da Paisagem Sociotécnica que respalda a manutenção dos plásticos convencionais. A preocupação com os danos ambientais ocasionados pelos referidos plásticos abre caminhos para o fomento de novas ideologias de consumo e abre portas para que atores do Regime Tecnológico coloquem a sua atenção nos Nichos Inovadores que atuam com materiais alternativos baseados em recursos renováveis e biodegradáveis [19].

Jaso Sánchez et al. [19] ainda afirmam ainda que frente ao incremento gradual de pressões na dimensão da paisagem e à melhora na factibilidade técnica as empresas estabelecidas mudam a sua percepção do problema e aproveitam a capacidade de inversão para ensaiar uma possível mudança tecnológica. A reconfiguração das alianças tecnológicas e a condução da propriedade intelectual auxiliam essas empresas na adaptação das mudanças de contexto e no processo de mudança de “dentro para fora”. Em resumo, a transição via transformação ocorre quando mudanças parciais e graduais no cenário permitem às empresas estabelecidas, a lidar com as pressões, por meio de uma interação simbiótica com os nichos inovadores, sem transformar a arquitetura básica do regime.

A pesquisa em comento não adentra em todas as variáveis possíveis que estão inseridas na paisagem devido à sua amplitude. Todavia, faz-se importante destacar alguns acordos e tratados mundiais ocorridos nos últimos anos e que estão influenciando diretamente os nichos



inovadores e o regime sociotécnico. Visando à redução dos efeitos negativos do plástico convencional constam declarações públicas de compromissos sustentáveis por parte de países, instituições e empresas envolvidas na indústria dos plásticos [2]. Dentre elas, o compromisso assumido por 195 países ao assinarem o Acordo de Paris que visa à redução da emissão de gases de efeito estufa [59].

Por exemplo, a Conferência das Nações Unidas sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento postulou que é necessário identificar e difundir amplamente tecnologias e procedimentos adequados para reduzir ao mínimo os resíduos plásticos, trabalho que deve ser coordenado por governos, com a cooperação e colaboração de organizações não governamentais, instituições de pesquisa e organismos competentes da Organização das Nações Unidas (ONU) [59]

O desafio sistêmico levantado pela crise ambiental desencadeada pelo consumo desordenado e desenfreado de plástico também está no centro do Pacto Ecológico Europeu “*Green Deal*” e dos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável das Nações Unidas - 2030. A agenda prevê 17 objetivos (ODS) e 169 metas que devem embasar ações globais relacionadas a temas como segurança alimentar, saúde, água e saneamento, redução das desigualdades, proteção e uso sustentável dos ecossistemas terrestres e aquáticos, dentre outros [59]. Os ODS são relevantes para a conservação da biodiversidade, de forma sustentável, sendo esperado que o desenvolvimento da bioeconomia, além da redução de impactos ao meio ambiente, contribua para a criação de empregos e garantia dos direitos sociais dos trabalhadores [60].

## CONSIDERAÇÕES FINAIS

Os plásticos são tão fundamentais para a economia e a sociedade quanto são grandes os problemas causados pelo mau descarte dos seus resíduos, portanto, contribuições para esse universo se mostram fundamentais para o futuro das próximas gerações. Todavia, hoje, há a possibilidade de produção de novas alternativas de plásticos mais sustentáveis, tais como os bioplásticos.

Prestou-se atenção à diferenciação que existe entre os plásticos convencionais e os bioplásticos, ramificando, dentro desses, os bioplásticos *drop in* e os não *drop in*. O Brasil é um dos principais *players* a nível mundial na produção de bioplásticos *drop in* através da produção de biopolietileno pela empresa brasileira Braskem. Quanto ao bioplástico não *drop in* é possível observar que há, hodiernamente, *startups*, centros de pesquisas universitários e pesquisadores desenvolvendo materiais à base biológica e/ou biodegradável na tentativa de substituição do plástico convencional no longo prazo. Esses fazem parte dos atores do Nicho Inovador do Brasil.

Ainda sobre o Nicho Inovador há a afirmação de que o grau de maturidade das tecnologias de produção e reciclagem dos bioplásticos ainda não está suficientemente desenvolvido para a substituição das tecnologias incumbentes de produção de plásticos convencionais. Desenvolver bioplásticos com tecnologias que apresentem materiais satisfatórios - e se entende a isso os materiais que sejam similares aos resultados apresentados pelos plásticos convencionais - tem sido um desafio, mas essa questão é ainda mais ampla, pois compreende que os padrões e expectativas atuais da nossa sociedade, que fomentam a produção e o consumo de plástico, sobretudo aqueles de uso único, é o resultado de processos sociotécnicos de coevolução.

Os Nichos Inovadores estão em expansão no Brasil, mas o seu crescimento é tímido quando comparado ao crescimento mundial. Além das indústrias e *startups*, é possível identificar a

presença de Nichos Inovadores nos centros de pesquisa universitários, que têm desempenhado um importante papel na descoberta e desenvolvimento de bioplásticos inovadores.

Sob a ótica do Regime Sociotécnico, para um produto ser aceito se faz necessário cumprir os requisitos básicos de seu substituto predominante no mercado e algumas das barreiras existentes para a transição sociotécnica podem estar presentes nos elementos do Regime (fatores tecnológicos e de infraestrutura, políticas governamentais, fatores culturais e psicológicos, demanda, competências adquiridas). Além do atual preço relativamente elevado, os bioplásticos apresentam ainda outros desafios a serem superados, tais como: a necessidade de mudanças no parque industrial já instalado, o desenvolvimento de novas tecnologias (sobretudo, para o bioplástico não *drop in*), a necessidade de aceitação do bioplástico por parte do consumidor, a falta de políticas públicas que estimulem a produção de materiais mais sustentáveis, a resistência dos produtores ao novo entre outros.

A Paisagem Sociotécnica, por sua vez, é considerada a dimensão mais estável e é quem sustenta a dinâmica predominante no Regime Sociotécnico. Há evidências de que a abundância de petróleo atual e a preferência por plásticos flexíveis, versáteis e financeiramente acessíveis constituem elementos que respaldam a manutenção dos plásticos convencionais na atualidade. No longo prazo, todavia, a busca por alternativas viáveis será a única via possível - sendo o bioplástico um promissor substituto ao plástico convencional.

## REFERÊNCIAS

- [1] DEMARQUETE, Nicole. Estrutura e propriedades de polímeros. Disponível em: <http://www.pt.usp.br/pmt5783/Pol%C3%ADmeros.pdf>. Acessado em 02 fev 2022.
- [2] EUROPEAN COMMISSION, 2018. Report from the Commission to the European Parliament and the Council on the Impact of the Use of Oxo-degradable Plastic, Including Oxo-degradable Plastic Carrier Bags, on the Environment. Brussels.
- [3] ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria de Plásticos). **Perfil 2021**. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. São Paulo. 2021.
- [4] ARANTES, J. T. Grupo obtém plástico biodegradável, comestível e antimicrobiano mais resistente do que o convencional. **Fapesp**, fev. 2022. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/grupo-obtem-plastico-biodegradavel-comestivel-e-antimicrobiano-mais-resistente-do-que-o-convencional/>. Acesso em: 22 fev. 2022.
- [5] LESLIE, Heather A. et al. Discovery and quantification of plastic particle pollution in human blood. **Environment international**, v. 163, p. 107199, 2022.
- [6] OLIVATTO, Gláucia P. et al. Microplásticos: Contaminantes de preocupação global no Antropoceno. **Revista Virtual de Química**, v. 10, n. 6, p. 1968-1989, 2018.
- [7] BOHMERT, K.; BALBO, I.; STEINBÜCHEL, A.; TISCHENDORF, G.; WILLMITZER, L. 2002. Constitutive Expression of the -Ketothiolase Gene in Transgenic Plants. A Major Obstacle for Obtaining Polyhydroxybutyrate-Producing Plants. *Plant Physiol.* 128:1282-1290.
- [8] EVANS, David M. et al. Understanding plastic packaging: The co-evolution of materials and society. **Global Environmental Change**, v. 65, p. 102166, 2020.
- [9] AMORIM, Daniel Penido de Lima. Bioplásticos: benefícios sustentáveis e ascensão da produção. **Revista Metropolitana de Sustentabilidade, Minas Gerais**, v. 9, n. 1, p. 85-99, 2019
- [10] JONES, Frances. A promessa dos bioplásticos. **FAPESP**. Available online: <https://revistapesquisa.fapesp.br/a-promessa-dos-bioplásticos/> (accessed on 20 June 2020), 2020.

- [11] DE ALMEIDA OROSKI, Fabio; CHAVES ALVES, Flávia; BOMTEMPO, José Vitor. Bioplastics tipping point: drop-in or non-drop-in?. **Journal of Business Chemistry**, v. 11, n. 1, 2014.
- [12] STORZ, H.; VORLOP, K.-D. Bio-based plastics: status, challenges and trends. *Landbauforschung*, v. 63, n. 4, p. 321–332, 2013.
- [13] REVISTA PLÁSTICO INDUSTRIAL. <https://www.arandanet.com.br/revista/pi/edicao/2022/junho>  
Aranda Editora - Ano 24 - N- 278 - Junho Julho 2022 o - 278 – Junho/julho 2022. Acesso em 09 de nov. 2022.
- [14] ABIPLAST (Associação Brasileira da Indústria de Plásticos). **Perfil 2020**. Indústria Brasileira de Transformação de Material Plástico. São Paulo. 2020.
- [15] DE PAOLI, Marco Aurelio. Degradação e estabilização de polímeros. 2009. DIAS, Rodnei Fagundes; CARVALHO, CAA de. Bioeconomia no Brasil e no mundo: panorama atual e perspectivas. **Revista Virtual de Química**, v. 9, n. 1, p. 410-430, 2017.
- [16] SALWA, H. N. et al. Green bio composites for food packaging. **Int. J. Recent Technol. Eng**, v. 8, p. 450-459, 2019.
- [17] MATURANA, M. G. **Dilemas Estratégicos na Difusão de Inovações em Bioprodutos**. 2019. 182 p  
Dissertação (Mestrado em Engenharia de Processos Químicos e Bioquímicos) – Universidade Federal do Rio de Janeiro, 2019.
- [18] GODOY, Arlida Schmidt. Introdução à pesquisa qualitativa e suas possibilidades. **Revista de administração de empresas**, v. 35, p. 57-63, 1995.
- [19] JASO SÁNCHEZ, Marco Aurelio. El surgimiento de los bioplásticos: Un estudio de nichos tecnológicos. **Acta universitaria**, v. 30, 2020.
- [20] ROTMANS, Jan; KEMP, René; VAN ASSELT, Marjolein. More evolution than revolution: transition management in public policy. **foresight**, 2001.
- [21] GEELS, Frank W. The dynamics of transitions in socio-technical systems: A multi-level analysis of the transition pathway from horse-drawn carriages to automobiles (1860–1930). **Technology analysis & strategic management**, v. 17, n. 4, p. 445-476, 2005.
- [22] GEELS, Frank W. Technological transitions as evolutionary reconfiguration processes: a multi-level perspective and a case-study. **Research policy**, v. 31, n. 8-9, p. 1257-1274, 2002.
- [23] GEELS, Frank W. The multi-level perspective on sustainability transitions: Responses to seven criticisms. **Environmental innovation and societal transitions**, v. 1, n. 1, p. 24-40, 2011.
- [24] BRASKEM. Relatório Anual 2017. [S.l: s.n.], 2018.
- [25] DO AMARAL, Murilo Alves; BORSCHIVER, Suzana; MORGADO, Cláudia do Rosário Vaz. Análise do segmento de bioplásticos: prospecção tecnológica em “plásticos verdes”, PHA e PLA. **Engevista**, v. 21, n. 2, p. 228-241, 2019.
- [26] INPI - Instituto Nacional da Propriedade Industrial - Ministério da Economia <<https://www.gov.br/inpi/pt-br/servicos/patentes>> Acesso em 22.09.22.
- [27] HODSON, Mike; GEELS, Frank W.; MCMEEKIN, Andy. Reconfiguring urban sustainability transitions, analysing multiplicity. **Sustainability**, v. 9, n. 2, p. 299, 2017.
- [28] ROYSEN, R.; CRUZ, T. **Nichos de inovação de base no Brasil: transições tecnológicas, sociais, culturais na esfera da sociedade civil**. Brasília, DF; Edição 1; 2022.
- [29] EUROPEAN PATENT OFFICE, 2021 <https://www.epo.org/news-events/news/2021.html> Acesso em 06 fev. 2023.

[30] HELLVIG, Eliana Leal Ferreira; FLORES-SAHAGUN, Thais Helena Sydenstricker. Os ativos verdes da Braskem x patentes verdes como instrumentos econômicos para descarbonização do meio ambiente: polipropileno e polietilenos verdes. **Revista Econômica do Nordeste**, v. 52, n. 3, p. 9-20, 2021.

[31] BARBATO, Andrey Gustavo; PAMPLONA, João Batista. OS DESAFIOS PARA A DIFUSÃO DOS BIOPLÁSTICOS NO BRASIL. **Revista Gestão & Sustentabilidade Ambiental**, v. 11, n. 3, p. 365-390, 2022.

[32] OROSKI, F. de A. Modelos de negócio e transição de sistemas tecnológicos: o caso dos bioplásticos. 2013.

[33] SECCHI, Leonardo. **Análise de políticas públicas: diagnóstico de problemas, recomendação de soluções**. Cengage Learning, 2020.

[34] ROCHA, Angela Machado et al. Estudo de indicadores das pesquisas acadêmicas em biotecnologia nas regiões brasileiras: uma visão em torno da bioeconomia. **RDE-Revista de Desenvolvimento Econômico**, v. 17, n. 32, 2016.

[35] GAZETA DO POVO. Biotecnologia e propriedade intelectual, 2014. Disponível em: <<http://www.gazetadopovo.com.br/vidapublica/justica-ireito/artigos/conteudo.phtml?id=1438343>>. Acesso em 28 abr 2022

[36] BIANCHI, Carlos. A Indústria Brasileira de Biotecnologia: montando o quebra-cabeça. **Revista Economia & Tecnologia**, v. 9, n. 2, 2013.

[37] BRASIL, Lei 10.332/2001, de 19 de dezembro de 2001.

[38] BRASIL, Portaria nº 121, de 18 de junho de 2019

[39] MAIA NETO, J. Contribuições do Poder Legislativo no combate à poluição causada por plástico. Brasília: Núcleo de Estudos e Pesquisas/CONLEG/Senado, Junho 2021 (Boletim Legislativo nº 95, de 2021). Disponível em:. Acesso em: 06 Fev. 2023.

[40] FRANCO, D. Y. F., **Transição Socio-Técnica dos Plásticos sob a ótica do desenvolvimento dos bioplásticos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro, Escola de Química, 2019.

[41] CASTILHO, Virgínia Ramos. A REGULAMENTAÇÃO DA BIOECONOMIA PELA LEGISLAÇÃO BRASILEIRA. **Dom Helder Revista de Direito**, v. 3, n. 6, 2020.

[42] FUNDAÇÃO HEIRINCH BÖLL STIFITUNG. Atlas do Plástico: fatos e números sobre o mundo dos polímeros sintéticos. 1o ed. Rio de Janeiro. Brasil, 2020.

[43] TAUFIK, Danny et al. The paradox between the environmental appeal of bio-based plastic packaging for consumers and their disposal behaviour. **Science of the total environment**, v. 705, p. 135820, 2020.

[44] NOTARO, Sandra; LOVERA, Elisabetta; PALETTO, Alessandro. Consumers' preferences for bioplastic products: A discrete choice experiment with a focus on purchase drivers. **Journal of Cleaner Production**, v. 330, p. 129870, 2022.

[45] KLEIN, Florian Felix; EMBERGER-KLEIN, Agnes; MENRAD, Klaus. Indicators of consumers' preferences for bio-based apparel: a German case study with a functional rain jacket made of bioplastic. **Sustainability**, v. 12, n. 2, p. 675, 2020.

[46] SCHERER, Christoph; EMBERGER-KLEIN, Agnes; MENRAD, Klaus. Biogenic product alternatives for children: Consumer preferences for a set of sand toys made of bio-based plastic. **Sustainable Production and Consumption**, v. 10, p. 1-14, 2017.

[47] SCHERER, Christoph; EMBERGER-KLEIN, Agnes; MENRAD, Klaus. Segmentation of interested and less interested consumers in sports equipment made of bio-based plastic. **Sustainable Production and Consumption**, v. 14, p. 53-65, 2018.

- [48] MORONE, Piergiuseppe et al. Consumer willingness to pay for bio-based products: Do certifications matter?. **International Journal of Production Economics**, v. 240, p. 108248, 2021.
- [49] BISHOP, George; STYLES, David; LENS, Piet NL. Environmental performance comparison of bioplastics and petrochemical plastics: A review of life cycle assessment (LCA) methodological decisions. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 168, p. 105451, 2021.
- [50] ÁLVAREZ-CHÁVEZ, Clara Rosalía et al. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement. **Journal of cleaner production**, v. 23, n. 1, p. 47-56, 2012.
- [51] MEHTA, Neha et al. Exploring perceptions of environmental professionals, plastic processors, students and consumers of bio-based plastics: Informing the development of the sector. **Sustainable Production and Consumption**, v. 26, p. 574-587, 2021.
- [52] HERRMANN, Christoph; RHEIN, Sebastian; STRÄTER, Katharina Friederike. Consumers' sustainability-related perception of and willingness-to-pay for food packaging alternatives. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 181, p. 106219, 2022.
- [53] KOCHANSKA, Ewa et al. Global Ban on Plastic and What Next? Are Consumers Ready to Replace Plastic with the Second-Generation Bioplastic? Results of the Snowball Sample Consumer Research in China, Western and Eastern Europe, North America and Brazil. **International Journal of Environmental Research and Public Health**, v. 19, n. 21, p. 13970, 2022.
- [54] RUSSO, Ivan et al. From trash to treasure: The impact of consumer perception of bio-waste products in closed-loop supply chains. **Journal of Cleaner Production**, v. 218, p. 966-974, 2019.
- [55] SGARBOSSA, Fabio; RUSSO, Ivan. A proactive model in sustainable food supply chain: Insight from a case study. **International Journal of Production Economics**, v. 183, p. 596-606, 2017.
- [56] KHAN, Bahram et al. Thermoplastic starch: A possible biodegradable food packaging material—A review. **Journal of Food Process Engineering**, v. 40, n. 3, p. e12447, 2017.
- [57] LETTNER, Miriam; SCHÖGGL, Josef-Peter; STERN, Tobias. Factors influencing the market diffusion of bio-based plastics: Results of four comparative scenario analyses. **Journal of Cleaner Production**, v. 157, p. 289-298, 2017.
- [58] CONFENTE, Ilenia; SCARPI, Daniele; RUSSO, Ivan. *Marketing* a new generation of bio-plastics products for a circular economy: The role of green self-identity, self-congruity, and perceived value. **Journal of Business Research**, v. 112, p. 431-439, 2020.
- [59] UN WSS, (United Nations Web Services Section). (2017). The 17 Goals. < <https://sdgs.un.org/goals>> Acesso em: 24 de fev. de 2023.
- [60] Ferreira F. (2019) Bioeconomia – com futuro, se verdadeiramente sustentável. CULTIVAR Cadernos de Análise e Prospetiva e Prospetiva No 15 30-35 pp. Gabinete de Planeamento, Políticas e Administração Geral (GPP). ISBN 2183-5624.
- [61] MANCUSO, Wagner Pralon; GOZETTO, Ana Cristina Oliveira. Lobby: instrumento democrático de representação de interesses?. **Organicom**, v. 8, n. 14, p. 118-128, 2011.
- [62] DE SOUZA, Fernando Vidal. Uma abordagem crítica sobre o greenwashing na atualidade. *Revista de Direito Ambiental e Socioambientalismo*, v. 3, n. 2, p. 148-172, 2017



# **AVALIAÇÃO PRELIMINAR DO USO DA GLICERINA RESIDUAL DA PRODUÇÃO DE BIODIESEL NA PRODUÇÃO DE UM DE BIOPLÁSTICO PARA USO EM EMBALAGENS DE OVOS.**

ID.BIO.9

*Maria Isabel dos Santos Alves, Maria Eduarda Todesco<sup>1</sup>, Danyelle Rios Ferreira<sup>2</sup>, Sandro Pereira Ribeiro<sup>3</sup>, Ramon Loureiro Pimenta<sup>4</sup>, Cristiane de Souza Siqueira Pereira<sup>5</sup>*

Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil, mabelalves2001@gmail.com

<sup>1</sup> Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil me.todesco20@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil, danyelleriosf@gmail.com

<sup>3</sup> Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil, sandro.ribeiro@universidadedevassouras.edu.br

<sup>4</sup> Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil, ramon.pimenta@universidadedevassouras.edu.br

<sup>5</sup> Universidade de Vassouras, Vassouras, RJ, Brasil  
cristiane.pereira@universidadedevassouras.edu.br

## **1. RESUMO**

A grande utilização de embalagens plásticas em diversos setores industriais, comerciais e até residenciais e conseqüentemente a geração de resíduos após seu uso faz com que sejam necessárias pesquisas a fim de desenvolver formas mais sustentáveis e menos poluentes desses produtos. Uma vez que sua produção principal é feita utilizando derivados do petróleo como matéria prima, seu tempo de decomposição na natureza é muito longo. Tal fato somado ao grande número de resíduos plásticos destinados incorretamente gera um grande problema ambiental que tem crescido cada vez mais devido ao aumento de produção de plástico. Nesse contexto, a presente pesquisa objetiva a análise preliminar do desenvolvimento de um bioplástico que utiliza como matéria prima a glicerina obtida como subproduto na produção de biodiesel na planta semi piloto da Universidade de Vassouras e o amido residual de uma indústria de processamento de batatas da região do Vale do Café/RJ e, sua aplicação para uso em embalagens de ovos. Dessa forma, a metodologia consistiu na utilização de 25g do amido, 10mL de ácido acético glacial, 125mL de água destilada e 10mL da glicerina. Todos os reagentes foram colocados em um béquer em placa de aquecimento com a temperatura ajustada para 200°C e agitação manual constante com auxílio de um bastão de vidro. O procedimento foi mantido até que houvesse alteração da cor translúcida para uma solução mais opaca e viscosa. Nesse momento o bioplástico foi transferido para placas de petri para secagem natural durante uma semana. A transferência do béquer para a placa foi dificultada devido à rápida secagem do produto, o que atrapalharia a produção da embalagem desejada em um molde adequado. Além disso, após o período de secagem, observou-se um forte odor de ácido acético, o que não condiz com o produto desejado. Assim foi realizado novo teste com redução nas quantidades de glicerina e ácido acético a fim de resolver os problemas encontrados na primeira produção. Nesse sentido, foram mantidas as quantidades de amido e água e utilizou-se 7mL de ácido acético e 5mL de glicerina, repetindo o processo descrito anteriormente. A transferência do bioplástico do béquer para a placa de petri foi facilitada uma vez que o produto demorou mais tempo para começar o processo de secagem e o odor de ácido acético após a secagem ficou menos intenso. Os testes foram realizados com glicerina comercial e a obtida na produção de biodiesel a fim de comparação. No âmbito da sustentabilidade, a pesquisa busca contribuir com o reaproveitamento de resíduos para a produção de um material útil, menos poluente e menos agressivo ao meio ambiente, de modo a contribuir com questões econômicas e ambientais.

**Palavras-chave:** sustentabilidade, química verde, embalagens

## **1. INTRODUÇÃO**

### ***1.1 Plásticos na atualidade***

Os materiais plásticos se mostram presentes em todo o cotidiano das pessoas, desde de peças para eletrônicos até tecidos poliméricos e embalagens, o que resulta em uma grande quantidade de lixo que leva milhares de anos para se decompor no meio ambiente. Nesse contexto, são necessárias ações a fim de minimizar o impacto ambiental causado pelo excesso de lixo descartado no ambiente. Dessa forma, utilizando conceitos da química verde, a produção de bioplástico utilizando a glicerina residual da produção de biodiesel através do óleo de fritura possibilita o aproveitamento de materiais que seriam descartados para a produção de embalagens plásticas.

Além disso, o bioplástico produzido ainda utiliza o amido residual proveniente de indústrias de batata chips, o que representa mais uma utilização de material que seria descartado.

As embalagens plásticas utilizadas para ovos são feitas atualmente com politereftalato de etileno (PET), material que tem como matéria-prima o petróleo, que por sua vez é uma fonte não renovável de energia, além de sua utilização acarretar diversos danos ambientais.

Esse cenário mostra que o bioplástico produzido com amido e glicerina de fontes sustentáveis é de grande importância ambiental e tem potencial promissor para o uso em embalagens.

### ***1.2 Produção de Bioplástico a partir do amido***

O amido é um polímero natural cristalino presente em diversos alimentos e apresenta grande potencial para se tornar um plástico com aplicação comercial. No processo produtivo de bioplástico a partir do amido, o ácido acético atua na quebra das ramificações da amilopectina presente, o que facilita a formação do plástico. Assim, a amilase e a amilopectina, agora não ramificada, são gelatinizadas através da presença de água em excesso e calor.

### ***1.3 Papel da glicerina***

No processo de produção do bioplástico, a glicerina atua como agente plastificante, ou seja, proporciona o aspecto moldável, além de conferir resistência, uma vez que se coloca entre as camadas de moléculas de amido reduzindo interações que fariam o material ser mais rígido.

## **2. OBJEIVO**

O presente trabalho tem como objetivo a análise prévia do uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel em bioplásticos para uso em embalagens. Desse modo, são necessários testes a fim de encontrar a melhor porcentagem de glicerina a ser incorporada no bioplástico e, assim, obter um produto resistente, firme e que possa entrar em contato com os ovos sem causar danos a saúde do consumidor. Nesse cenário, foram realizados testes preliminares a fim de determinar a formulação mais adequada para esse fim e a validade da utilização dessa glicerina.

## **3. MÉTODO E MATERIAIS**

### ***3.1 Materiais***

Para o presente trabalho, foram utilizados os seguintes materiais e equipamentos: bécher de 50mL, bécher de 250mL, pipeta graduada de 10mL, pera de sucção, espátula, bastão de vidro, proveta, placa de Pétri, pissete, peneira, chapa de aquecimento, balança analítica e estufa.

Os reagentes utilizados foram ácido acético glacial, glicerina, amido de milho comercial, água destilada, glicerina proveniente da produção de biodiesel e amido de batata.

Além disso, foram utilizados óculos de proteção e luvas de nitrila como equipamentos de proteção individual.

### **3.2 Método**

#### ***3.2.1 Bioplástico com glicerina industrial***

Para a produção do bioplástico, foram pesados 25g de amido de milho em balança analítica com auxílio de um bécher. Em seguida, mediu-se 125mL de água destilada em proveta, vertendo parte do conteúdo para o bequer contendo o amido. Com um bastão de vidro, o conteúdo foi diluído e transferido para um béquer de 250 mL. A água remanescente foi utilizada para rinçar o recipiente em que o amido foi pesado até que todo conteúdo tivesse sido transferido. Em seguida, foram medidos 10mL de ácido acético glacial em proveta de 10mL e misturados ao amido. Por fim, 10 mL de glicerina foram adicionados à mistura com o auxílio de uma proveta. Em seguida, o béquer foi colocado em placa de aquecimento com a temperatura ajustada para 200°C sob agitação manual constante com bastão de vidro até que o bioplástico fosse formado. Nesse momento, o material foi transferido para placas de petri para secagem durante 7 dias em temperatura ambiente.

O mesmo procedimento foi repetido utilizando-se quantidades de 7mL de glicerina e 7 mL de ácido cético glacial.

Em seguida, o bioplástico foi preparado com quantidades de 7mL de ácido acético e 5 mL de glicerina.

Os produtos obtidos foram observados levando-se em conta propriedades organolépticas.

### **3.2.2 Bioplástico com glicerina residual**

Inicialmente, foi coletado o amido residual da produção de batata chips e esse foi peneirado para remoção de substâncias indesejadas. Em seguida, pesou-se 25g desse material em balança analítica para uso posterior.

A glicerina residual da produção de biodiesel foi aquecida a 50°C a fim de diminuir sua viscosidade e assim possibilitar sua medição em uma proveta. Foram feitos dois testes utilizando 7 mL de glicerina, 125mL de água destilada e 7 mL de ácido acético, seguindo o procedimento descrito anteriormente, sendo o primeiro teste utilizando o amido da batata e o segundo utilizando amido de milho comercial.

Após preparado, as placas de petri contendo o bioplástico foram colocadas na estufa a 30°C para secagem. Decorrido esse tempo, foram feitas observações das propriedades organolépticas do polímero obtido, além de considerações sobre sua aplicabilidade na produção de embalagens.

## **4. RESULTADOS**

### **4.1 Bioplástico com glicerina industrial**

Após a produção do bioplástico com quantidades de 10mL de glicerina e 10mL de ácido acético, formou-se um polímero de coloração opaca com secagem rápida como mostra a figura 1, o que dificultou em sua moldagem na placa. Além disso, havia um forte odor de ácido acético, que não diminuiu após os 7 dias de secagem. O produto seco se mostrou pouco resistente nos pontos de espessura pequena, além de ainda apresentar grande maleabilidade, o que não seria positivo para a embalagem de ovos.



**Figura 1:** Bioplástico após o preparo na placa de petri

Já no bioplástico produzido com quantidades reduzidas de ácido acético e glicerina, foi observada uma maior facilidade em moldá-lo na placa de petri, além do odor menos intenso antes e após a secagem. Nesse caso, os 7 dias não foram suficientes para a secagem do bioplástico, o que pode ter ocorrido devido a alterações na umidade do laboratório, além da menor quantidade dos reagentes utilizados. Uma vez secos, apresentaram baixa resistência a aplicações de força em suas extremidades, o que sugere que a alteração na quantidade de glicerina não aumentou a resistência do material.

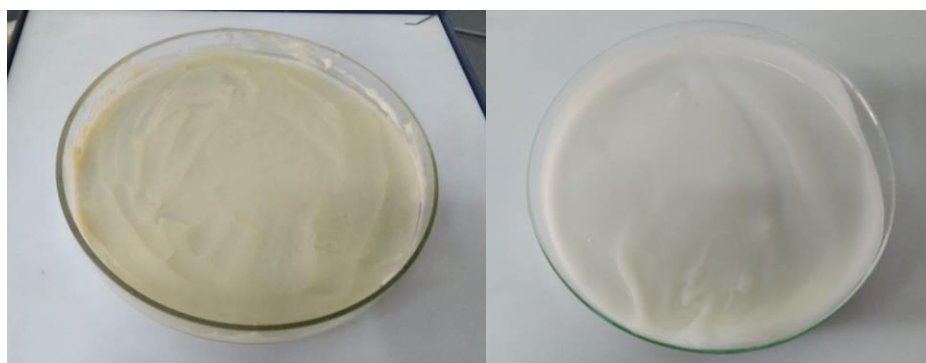
#### **4.2 Bioplástico com glicerina residual**

O bioplástico feito com amido da batata apresentou coloração amarela clara opaca devido à glicerina (Figura 2) e também à própria origem do amido. Seu aspecto viscoso, mas com secagem mais lenta permitiu fácil moldagem na placa, porém, após algum tempo de secagem, o polímero rachou e não apresentou resistência ao ser pressionado.



**Figura 2:** Glicerina obtida através da produção de biodiesel

A utilização do amido de milho comercial produziu um polímero de coloração bege e opaca devido a glicerina utilizada e, assim como o anterior, foi de fácil moldagem na placa. Apesar disso, apresentou os mesmos problemas, o que pode indicar que a glicerina utilizada não produziu bons resultados. A hipótese consiste na presença de resíduos da produção de biodiesel na glicerina o que pode ser resolvido com uma purificação prévia mais eficiente com filtração e purificação no rota-evaporador. Os dois polímeros preparados podem ser observados na Figura 3.



**Figura 3:** Bioplástico produzido com amido de batata e amido de milho respectivamente

## **5. CONCLUSÃO**

Os dados apresentados ao longo do trabalho mostram que ainda é preciso realizar mais estudos a fim de obter um biopolímero ideal para as embalagens de ovos. Porém é possível observar o potencial promissor do uso da glicerina proveniente da produção de biodiesel, uma vez que, como um subproduto, não teria destino, sendo tratada muitas vezes como resíduo.

## **6. REFERÊNCIAS**

- [1] MENDES, Fernanda M. e CURVELO, Antônio Aprígio da Silva. Caracterização de bioplásticos obtidos a partir de amido de batata, poli-(beta-hidroxibutirato) e poli-(beta-hidroxibutirato-co-valerato). 2009, Anais.. São Carlos: IQSC/USP, 2009. . Acesso em: 10 fev. 2023.
- [2] Silva, M. L. T., Brinques, G. B., & Gurak, P. D. (2020). Development and characterization of corn starch bioplastics containing dry sprout by-product flour. *Brazilian Journal of Food Technology*, 23, e2018326.



## ID N° BIO.8

### **AVALIAÇÃO DA PRESENÇA DE EXTRATO DE ERVA-MATE E ÁCIDO MÁLICO NAS PROPRIEDADES FÍSICAS DE FILMES DE MATRIZ DE FÉCULA DE BATATA**

*Magali Canton Casagrande, Renan Borges da Silva<sup>1</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>2</sup>*

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, magalicanton@gmail.com

<sup>1</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, renanborgesdasilva@gmail.com

<sup>2</sup> Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, ruth.santana@ufrgs.br

### **Resumo**

O alto consumo de embalagens plásticas descartáveis representa uma preocupação ambiental em escala global, considerando desde a sua produção oriunda de fontes não renováveis, até sua baixa taxa de reciclagem. Com o atual foco em explorar alternativas além do petróleo e de reduzir o impacto ambiental, a utilização de uma matriz biopolimérica, como amido, constitui uma alternativa para o desenvolvimento de embalagens ecologicamente corretas. Como fonte de amido, a fécula de batata possui excelentes propriedades para a formação de filmes, apresentando também características de biodegradabilidade, baixo custo e fácil disponibilidade. A fim de estudar a influência da carga vegetal nas propriedades físicas dos filmes de amido, extrato de erva-mate em diferentes teores (1%, 10% e 20%) foi incorporado à matriz. Entretanto, filmes de amido são facilmente permeáveis em água, necessitando da incorporação de aditivos para que suas propriedades de barreira sejam melhoradas. Com este objetivo, buscando futuras aplicações em embalagens alimentícias, realizou-se um estudo comparativo entre os filmes produzidos com diferentes quantidades de extrato de erva-mate contendo ou não o aditivo ácido málico em sua composição. O extrato de erva-mate foi preparado por meio de infusão da erva peneirada em água na temperatura inicial de 80 °C, sendo em seguida filtrado, resfriado até a temperatura ambiente e armazenado. A metodologia de preparação dos filmes consistiu em mistura de fécula de batata com glicerol como plastificante e diferentes concentrações de extrato de erva-mate. Os sistemas foram homogeneizados sob agitação constante em agitador magnético até que ocorresse a completa gelatinização do amido, sendo então vertidos em placas poliméricas e levados para secagem em estufa. O mesmo método foi seguido para produzir filmes poliméricos com teor de 0,5% de ácido málico. A variação de cor nas amostras foi medida através da metodologia CIELab, constatando um aumento da intensidade de coloração proporcional ao aumento do teor de extrato de erva-mate utilizado, enquanto filmes contendo ácido málico apresentaram maior valor do parâmetro de brilho. Para avaliar a absorção de umidade das amostras, realizaram-se ensaios utilizando como meios aquosos cloreto de sódio (75% de saturação) e sulfato de potássio (98% de saturação), observando-se maior cinética de absorção de umidade após 2 h de exposição, em solução de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Além disso, o ângulo de contato das amostras contendo extrato de erva-mate, sem a adição de ácido málico, mostrou-se superior, indicando um maior caráter hidrofóbico da superfície dos filmes em que o extrato foi utilizado.

**Palavras-chave:** Filmes de amido, Fécula de batata, Erva-mate.

## 1. INTRODUÇÃO

O campo de embalagens é ainda dominado por polímeros como polietileno e poliestireno, os quais são derivados de recursos não renováveis, além de não serem biodegradáveis. Nesse sentido, polímeros derivados de fontes naturais têm sido extensivamente estudados nas últimas décadas [1, 2].

Além da preocupação acerca da natureza da matriz polimérica, esta também deve ser produzida considerando-se o impacto ambiental gerado após o seu descarte. A crescente preocupação com a preservação do meio ambiente tem impulsionado um grande interesse na substituição dos polímeros sintéticos por materiais biodegradáveis. O amido, em particular, se tornou uma interessante alternativa para o desenvolvimento de filmes poliméricos, por sua alta disponibilidade, baixo custo, renovabilidade e características comestíveis [3, 4].

Entretanto, a tecnologia de obtenção de filmes de amido ainda não é competitiva com a de polímeros tradicionais. A alta solubilidade do material em água, importante para seu caráter biodegradável, acarreta propriedades de barreira insuficientes [5]. Assim sendo, o amido torna-se inadequado para a maioria das aplicações, devendo ser modificado quimicamente ou fisicamente para otimizar suas propriedades e ser capaz de fornecer produtos funcionais [6]. Ácidos policarboxílicos, como ácido málico, são utilizados como aditivos para reticular a matriz de amido, visando modificação e melhoria de suas propriedades físicas [7].

A incorporação de cargas vegetais em matrizes poliméricas é amplamente reportada em estudos que buscam a modificação e otimização das propriedades da matriz polimérica. Além disso, materiais ricos em celulose, hemiceluloses e lignina, obtidos como resíduos agroindustriais e alimentícios, que ganham uma nova forma de utilização como fonte de matéria-prima, são considerados estratégicos para a redução do desperdício industrial [8].

Como carga vegetal, a erva-mate (*Ilex paraguariensis*) é uma planta de grande relevância na economia dos países subtropicais da América do Sul, sendo cultivada em regiões dentro da Argentina, Brasil e Paraguai [9]. Seu consumo se dá na forma de chimarrão, infusão preparada por meio do extrato de folhas secas da planta, sob água em altas temperaturas (70 °C ~ 90 °C) [10, 11].

É importante ressaltar que, até o momento, são poucas as publicações sobre a utilização do extrato de erva-mate em filmes à base de amido plastificado, em substituição a materiais sintéticos para revestimento ou embalagem na indústria alimentícia [12]. Portanto, mantendo-se o interesse em uma economia circular e considerando que o descarte do chimarrão pós-consumo ainda não encontrou alternativas viáveis de reutilização [13], este trabalho propõe investigar a viabilidade de incorporação de extrato de erva-mate em filmes de fécula de batata, investigando a influência da carga vegetal nas propriedades físicas dos filmes produzidos, bem como avaliar suas propriedades de barreira com a utilização de ácido málico como aditivo.

## 2. OBJETIVO

Desenvolver filmes poliméricos biodegradáveis de matriz de fécula de batata e extrato de erva-mate (*Ilex paraguariensis*), comparando suas propriedades físicas quando utilizado ácido málico como aditivo.

### 3. MÉTODOS E MATERIAIS

#### 3.1 Materiais

Para a realização deste trabalho, utilizou-se fécula de batata doada pelo Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS), glicerol P.A./ACS (NEON), erva-mate comercial (*Ilex paraguariensis*) (Lago Verde, Brasil) e ácido málico (DL) P.A. (Êxodo Científica).

#### 3.2 Preparação do extrato de erva-mate

O extrato utilizado na produção dos filmes poliméricos foi preparado por meio da infusão de 3 g de erva-mate peneirada em 100 g de água destilada na temperatura inicial de 80 °C, sob agitação [12, 14]. Após 5 minutos, o líquido foi filtrado e resfriado até a temperatura ambiente.

#### 3.3 Preparação dos filmes de fécula de batata

A matriz polimérica foi desenvolvida misturando-se 5 g de fécula de batata (FB) em glicerol (1 g) e água destilada (94 g). Para a preparação das amostras contendo extrato de erva-mate (EM), uma fração de água destilada foi substituída pela concentração desejada de extrato (1 g, 10 g e 20 g). Os sistemas foram homogeneizados sob agitação constante em temperatura de 100 °C até que ocorresse a completa gelatinização do amido, sendo em seguida pesados e vertidos em placas poliméricas até atingirem a massa de 30 g. O mesmo método foi seguido para preparar amostras contendo teor de 0,5% de ácido málico (AM) em massa, com proporcional diminuição da fração de água destilada utilizada. Após *casting*, as placas contendo os filmes foram conduzidas à estufa em temperatura de 40 °C por aproximadamente 15 h, sob ventilação. As amostras produzidas estão descritas na Tabela 1.

Amostra	Composição
FB	100% fécula de batata
FB1EM	Fécula de batata + 1% erva-mate
FB10EM	Fécula de batata + 10% erva-mate
FB20EM	Fécula de batata + 20% erva-mate
AM	100% fécula de batata + 0,5% ácido málico
AM1EM	Fécula de batata + 1% erva-mate + 0,5% ácido málico
AM10EM	Fécula de batata + 10% erva-mate + 0,5% ácido málico
AM20EM	Fécula de batata + 20% erva-mate + 0,5% ácido málico

**Tabela 1. Formulações dos filmes de fécula de batata (FB) com extrato de erva-mate (EM), com e sem adição de ácido málico (AM).**

#### 3.4 Caracterização

##### 3.4.1 Brilho e parâmetros de cor

A superfície dos filmes poliméricos foi avaliada utilizando espectrofotômetro portátil BYK, em concordância com a norma ASTM D2244-15. Através do sistema de medição de cores CIELab (Comissão Internacional de Iluminantes), consideraram-se os parâmetros

adimensionais  $L^*$ ,  $a^*$ ,  $b^*$  e brilho (g) para a avaliação de propriedades de luminosidade e coloração. Neste modelo, a coordenada  $L^*$  representa a claridade da cor, variando de preto ( $L = 0$ ) até branco ( $L = 100$ ), enquanto que o eixo  $a^*$  varia de verde (-a) a vermelho (+a), e o eixo  $b^*$  varia de azul (-b) a amarelo (+b).

### 3.4.2 Absorção de umidade

Os ensaios de absorção de umidade foram realizados expondo cinco amostras de cada formulação a dois meios aquosos preparados de acordo com a norma E 104-02. As amostras foram dispostas em fio polimérico no interior de contêineres de vidro fechados contendo 100 mL de solução saturada de cloreto de sódio (75%) ou sulfato de potássio (98%), sem contato direto com o ambiente aquoso. Os ensaios tiveram duração de 6 h, sendo as amostras retiradas dos contêineres e pesadas em intervalos de 2 h.

### 3.4.3 Ângulo de contato

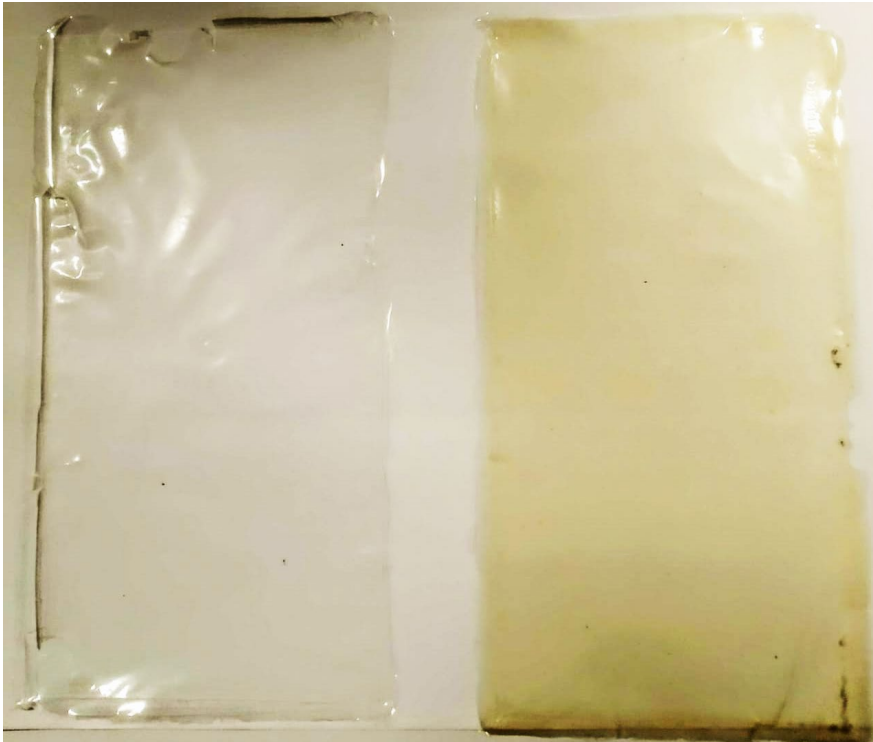
Os valores de ângulo de contato foram determinados dispondo de uma câmera fotográfica com ajuste de foco e de uma fonte luminosa para projeção das imagens, segundo a norma ASTM D 7334-08. Sobre a superfície de cada amostra pingou-se uma gota de água, que foi fotografada 3 s depois da aplicação e novamente após 180 s, a fim de avaliar a estabilidade do material. Consideraram-se seis medidas para cada amostra, medindo-se o valor do ângulo a partir da subtração dos valores encontrados para os dois intervalos de tempo, com auxílio do software SurfTens.

## 4. RESULTADOS

As variações colorimétricas alcançadas pelos filmes produzidos com teor crescente de erva-mate em sua formulação são demonstradas na Tabela 2. Um exemplo das alterações de cor alcançadas também pode ser visualizado na Fig. 1, que traz um comparativo entre amostra de fécula de batata (FB) e amostra contendo 20% de extrato de erva-mate (FB20EM).

Amostra	$L^*$	$a^*$	$b^*$	g
FB	85,50	-1,55	1,33	49,45
FB1EM	84,88	-1,89	3,11	30,10
FB10EM	83,57	-2,03	4,95	19,20
FB20EM	81,97	-2,67	9,85	18,46
AM	85,39	-1,47	1,33	97,66
AM1EM	85,30	-1,62	2,22	91,71
AM10EM	84,11	-2,19	6,19	84,69
AM20EM	83,47	-2,09	7,45	48,99

**Tabela 2. Resultado da análise de luminosidade ( $L^*$ ), dois canais de cores ( $a^*$  e  $b^*$ ) e brilho (g) para filmes de fécula de batata (FB) com extrato de erva-mate (EM), com e sem presença de ácido málico (AM).**



**Fig. 1. Aspectos colorimétricos de filme polimérico de fécula de batata, à esquerda, e de formulação contendo 20% de extrato de erva-mate em sua composição, à direita.**

O parâmetro  $L^*$ , que corresponde à análise de luminosidade, sofreu diminuição proporcional ao aumento do teor de erva-mate adicionado à formulação, indicando uma diminuição da transparência dos filmes obtidos. A diminuição do canal de cor  $a^*$  sugere tendência ao esverdeamento, que pode ser identificada visualmente nos filmes (Fig. 1). O aumento dos valores medidos para o canal  $b^*$  sugere amarelamento, o qual se mostra superior para a série de amostras produzidas sem a utilização de ácido málico.

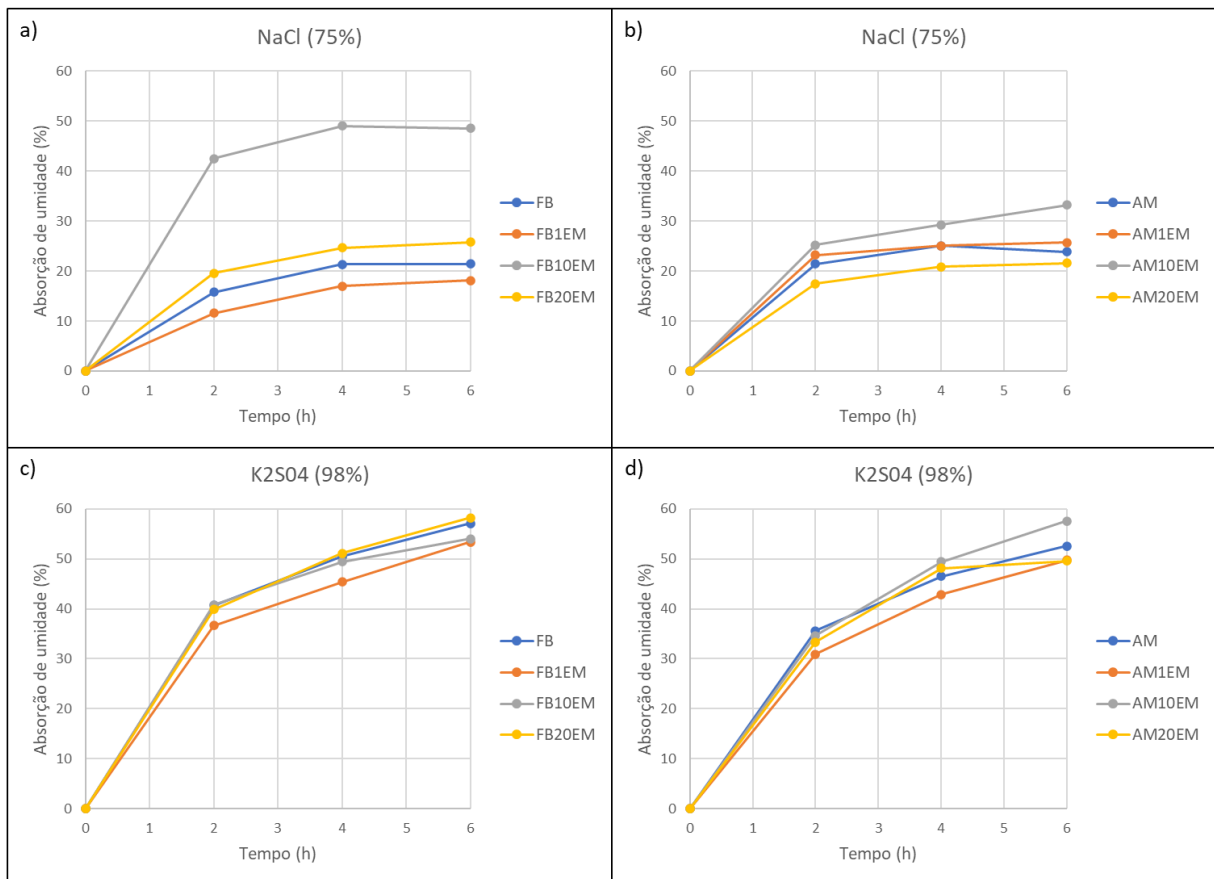
Por fim, o parâmetro  $g$ , relacionado ao índice de brilho, apresentou significativa redução dos valores associada ao aumento do teor de erva-mate utilizado na composição. As mesmas tendências já foram reportadas em literatura no desenvolvimento de filmes poliméricos baseados em amido de contendo extrato de Erva-mate [4, 12]. Ainda, destaca-se a diferença verificada nos filmes contendo ácido málico, que exibiram consideráveis valores para este parâmetro.

A Fig. 2 representa graficamente a porcentagem de absorção de umidade em filmes poliméricos contendo teor crescente de extrato de erva-mate em sua formulação, além da presença ou não de ácido málico como aditivo para comparação de suas propriedades físicas. Observa-se que a maior cinética de absorção de umidade ocorre após 2 h do início do ensaio, tendendo a tornar-se mais lenta nas medições subsequentes.

Comparando-se as curvas obtidas em diferentes meios aquosos, verifica-se um aumento significativo na absorção de umidade em amostras expostas a ambiente de sulfato de potássio (Fig. 2-c e Fig. 2-d), as quais atingem um acréscimo superior a 50% de sua massa inicial após 6 h de exposição. Por outro lado, os filmes expostos a meio aquoso de cloreto de sódio (Fig. 2-



a e Fig. 2-b) apresentaram, em média, absorção inferior a 30% em massa, com exceção da amostra contendo 10% de erva-mate em sua formulação. É interessante observar, inclusive, que esta composição apresentou os maiores valores de absorção de umidade em quase todas as configurações de teste, com destaque para o ambiente de cloreto de sódio (Fig. 2-a).

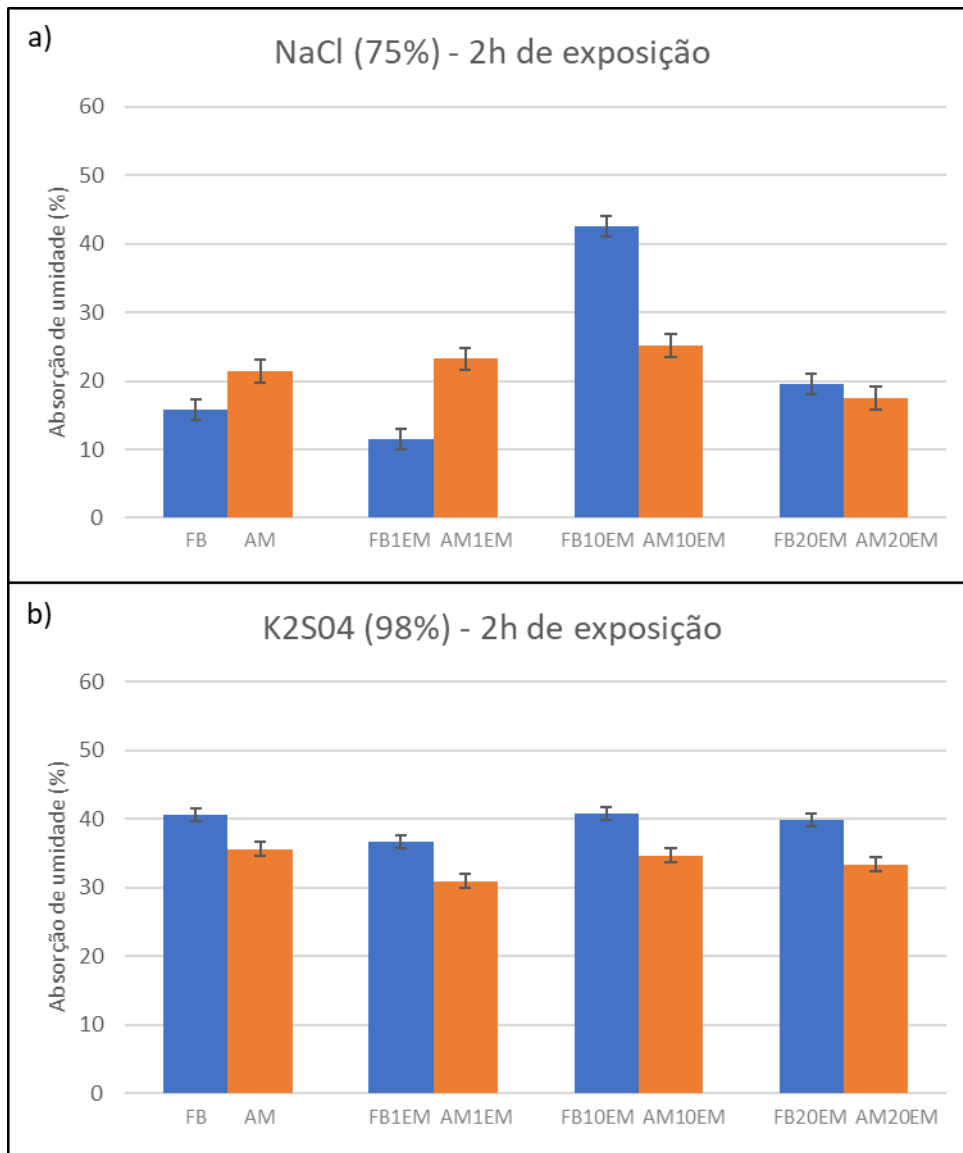


**Fig. 2. Absorção de umidade em relação ao tempo de exposição em série de amostras submetidas à meio aquoso de (a) NaCl, sem presença de ácido málico na formulação; (b) NaCl, contendo ácido málico; (c) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, sem ácido málico; (d) K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, com ácido málico.**

Para avaliar a influência de incorporação de ácido málico aos filmes poliméricos, compararam-se as porcentagens de absorção de umidade das amostras após 2 h de exposição em ambos os ambientes de teste (Fig. 3).

Embora a diferença nos valores observados não seja linear para o meio de menor saturação (Fig. 3-a), para o ambiente de sulfato de potássio é possível verificar que os teores de absorção de umidade das amostras contendo ácido málico em sua composição são inferiores aos que contêm apenas erva-mate, o que é esperado devido às ligações cruzadas presentes neste aditivo (Fig. 3-b). [6, 15]. A ligação cruzada é uma modificação que interconecta as moléculas de amido por ligação covalente, aumentando a sua massa molecular e melhorando suas propriedades físicas [7]. Inclusive, as amostras contendo apenas erva-mate apresentaram tendência à formação de mofo quando não secadas adequadamente, o que não ocorreu nas formulações em

que se utilizou ácido málico como aditivo, corroborando com os resultados observados na (Fig. 3-b).



**Fig. 3. Absorção de umidade após 2 h de exposição em amostras (a) em meio aquoso de NaCl, saturação de 75%; (b) em meio aquoso de K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, saturação de 98%.**

É esperado que a incorporação de cargas vegetais impacte na absorção de umidade do material, devido a sua polaridade e caráter higroscópico. Entretanto, a erva-mate apresenta em sua composição alto teor de compostos fenólicos, que são miscíveis com a amilose da fécula de batata e possibilitam a formação de pontes de hidrogênio entre o amido e a água. As interações covalentes entre os polissacarídeos e os compostos fenólicos podem limitar a disponibilidade dos grupos de hidrogênio para formar ligações hidrofílicas com a água, levando a uma diminuição na afinidade dos filmes com a umidade [12]. Embora não tenham sido obtidas diferenças consideráveis neste parâmetro, as amostras contendo o maior teor de extrato de erva-

mate formulado (20%) aparentam uma diminuição da absorção de umidade quando comparadas às de teor 10%, principalmente associadas à presença de ácido málico.

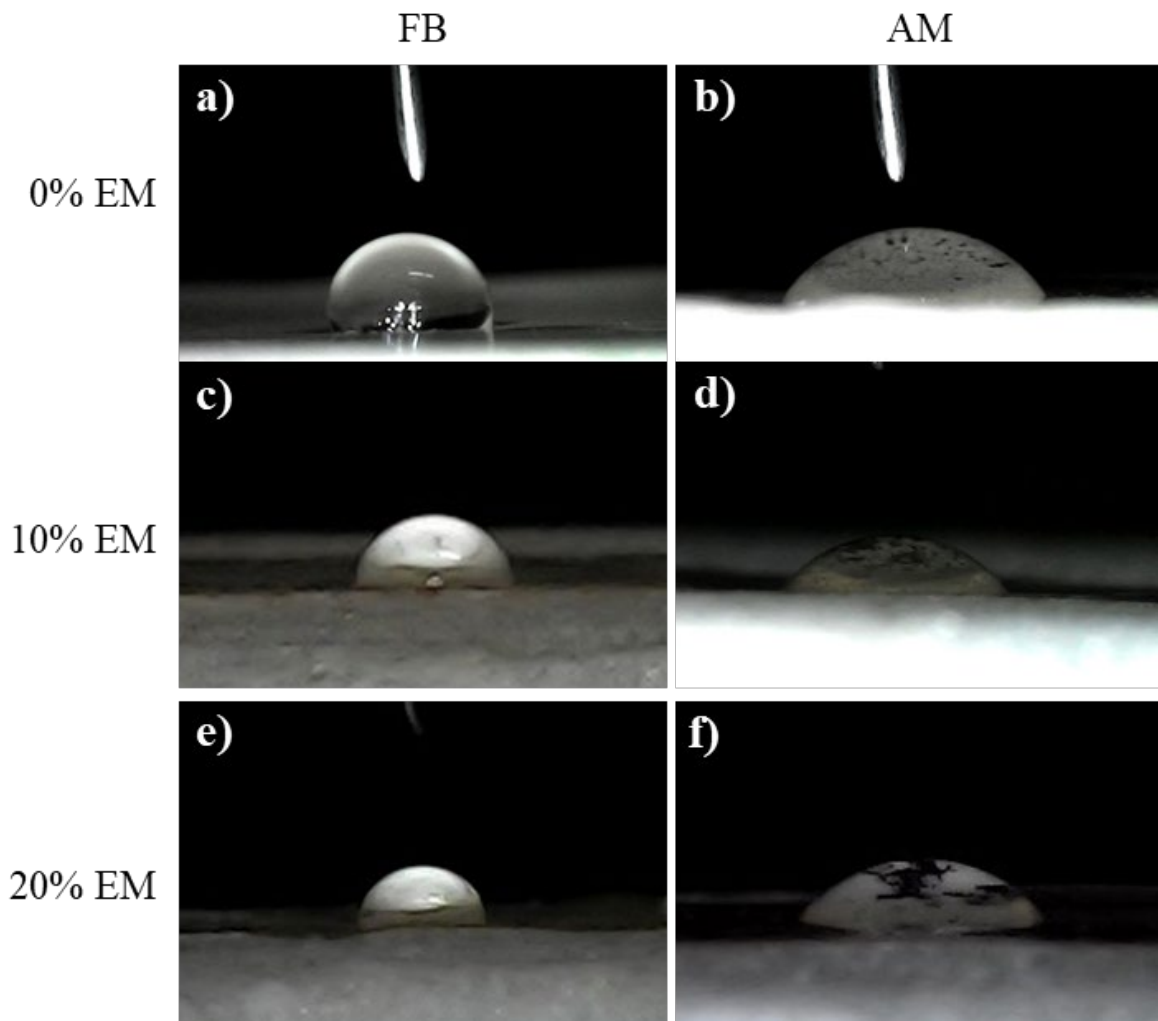
Para caracterizar a natureza do material em relação a sua molhabilidade, realizaram-se medições do ângulo de contato entre uma gota de água e a superfície de cada sistema. A Tabela 3 mostra as variações do ângulo medido para cada formulação. O acompanhamento atingiu valores máximos ao começo do teste (3 s) e diminuiu com o aumento do tempo (180 s) para todas as amostras avaliadas. Particularmente, as amostras contendo ácido málico na formulação apresentaram cinética de ângulo de contato superior às que não continham o aditivo.

Amostra	3 s	180 s	$\Delta AC$
FB	71,55°	64,85°	6,69°
FB1EM	62,13°	54,19°	7,94°
FB10EM	74,11°	68,67°	5,44°
FB20EM	76,33°	69,10°	7,23°
AM	46,21°	37,44°	8,77°
AM1EM	35,93°	25,23°	10,70°
AM10EM	31,11°	24,50°	6,61°
AM20EM	54,00°	45,53°	8,47°

**Tabela 3. Cinética do ângulo de contato para filmes de fécula de batata (FB) com extrato de erva-mate (EM), com e sem presença de ácido málico (AM), medido após 3 s e 180 s de contato.**

Observou-se tendência de aumento do ângulo de contato proporcional ao teor de extrato de erva-mate incorporado nas amostras produzidas sem ácido málico, embora estas ainda apresentem caráter hidrofílico. Comportamento contrário é verificado para os filmes formulados com ácido málico, os quais se tornam mais hidrofílicos conforme o aumento da porcentagem de extrato de erva-mate adicionado. Isto pode ser explicado devido à relação da rugosidade superficial do material com sua hidrofobicidade. Uma morfologia rugosa pode aumentar a fração de ar aprisionado na superfície, acarretando o aumento o ângulo de contato da água por reduzir a área de contato entre a água que cai e a superfície [16]. De fato, a utilização de ácido málico aumentou drasticamente o índice de brilho dos filmes produzidos (Tabela 2), indicando uma menor rugosidade superficial nestas amostras.

Imagens das superfícies das amostras após 3 segundos do contato com a gota de água podem ser visualizadas na Fig. 4. Nota-se formato esférico da gota nos filmes sem a presença de ácido málico (Fig. 4-a, Fig. 4-c e Fig. 4-e), enquanto que as amostras aditivadas com ácido espalham-se na superfície polimérica com maior facilidade (Fig. 4-b, Fig. 4-d e Fig. 4-f).



**Fig. 4. Superfície das amostras após contato com gota de água: (a) FB; (b) AM; (c) FB10EM; (d) AM10EM; (e) FB20EM; (f) AM20EM.**

## 5. CONCLUSÕES

Pela técnica de *casting*, foi possível produzir filmes poliméricos biodegradáveis de matriz de fécula de batata e diferentes teores de extrato de erva-mate, avaliando a utilização de ácido málico como um aditivo de barreira. A incorporação da erva-mate aumentou a intensidade do amarelamento e esverdeamento dos filmes. Por outro lado, a utilização de ácido málico foi responsável por significativo aumento dos índices de brilho das amostras, podendo ser associada à formação de superfícies com menor rugosidade.

Filmes submetidos à ambiente de sulfato de potássio apresentaram maior absorção de umidade em relação às amostras ensaiadas em meio aquoso de cloreto de sódio. No meio de maior saturação, observou-se redução na absorção de umidade nos filmes contendo ácido málico em sua formulação. Entretanto, o ângulo de contato para as amostras aditivadas com ácido se mostrou muito inferior em comparação aos filmes que tiveram apenas extrato de erva-mate incorporado. Esta tendência hidrofílica pode estar relacionada à redução da rugosidade do material, a qual facilitaria o espalhamento da água em sua superfície.

## RECONHECIMENTOS

Os autores gostariam de agradecer ao Laboratório de Materiais Poliméricos (LaPol) da Universidade Federal do Rio Grande do Sul (UFRGS) pela infraestrutura proporcionada e ao Instituto Federal do Rio Grande do Sul (IFRS) de Farroupilha pela doação da fécula de batata.

## REFERÊNCIAS

- [1] D. S. Cha; M. S. Chinnan, "Biopolymer-based antimicrobial packaging: a review", 2004 *Critical reviews in food science and nutrition* 44, 223-237.
- [2] X. Z. Tang et al., "Recent advances in biopolymers and biopolymer-based nanocomposites for food packaging materials", 2012 *Critical reviews in food science and nutrition* 52, 426-442.
- [3] G. F. Brito et al., "Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes", 2011 *Revista Eletrônica de Materiais e Processos* 6, 127-139.
- [4] M. A. Knapp et al., "Yerba mate extract in active starch films: Mechanical and antioxidant properties", 2019 *Journal of Food Processing and Preservation* 43, 1-12.
- [5] L. C. de Azevedo et al., "Biodegradable films derived from corn and potato starch and study of the effect of silicate extracted from sugarcane waste ash", 2020 *ACS Applied Polymer Materials* 2, 2160-2169.
- [6] N. Thessrimuang, J. Prachayawarakorn, "Characterization and Properties of High Amylose Mung Bean Starch Biodegradable Films Cross-linked with Malic Acid or Succinic Acid", 2019 *Journal of Polymers and the Environment* 27, 234-244.
- [7] T. G. Dastidar, A. N. Netravali, "'Green' crosslinking of native starches with malonic acid and their properties", 2012 *Carbohydrate Polymers* 90, 1620-1628.
- [8] L. Berglund et al., "Production potential of cellulose nanofibers from industrial residues: Efficiency and nanofiber characteristics", 2016 *Industrial Crops and Products* 92, 84-92.
- [9] M. P. Arrieta et al., "Recovery of yerba mate (*Ilex paraguariensis*) residue for the development of PLA-based bionanocomposite films", 2018 *Industrial Crops and Products* 111, 317-328.
- [10] J. P. Lima et al., "Distribution of major chlorogenic acids and related compounds in Brazilian green and toasted *Ilex paraguariensis* (Maté) leaves", 2016 *Journal of agricultural and food chemistry* 64, 2361-2370.
- [11] F. Przygodda et al., "Effect of erva-mate (*Ilex paraguariensis* A. St.-Hil., Aquifoliaceae) on serum cholesterol, triacylglycerides and glucose in Wistar rats fed a diet supplemented with fat and sugar", 2010 *Revista Brasileira de Farmacognosia* 20, 956-961.
- [12] C. M. Jaramillo et al., "Biofilms based on cassava starch containing extract of yerba mate as antioxidant and plasticizer", 2015 *Starch-Stärke* 67, 780-789.
- [13] B. Gullón et al., "Yerba mate waste: A sustainable resource of antioxidant compounds", 2018 *Industrial crops and products* 113, 398-405.
- [14] C. M. Jaramillo et al., "Biodegradability and plasticizing effect of yerba mate extract on cassava starch edible films", 2016 *Carbohydrate Polymers* 151, 150-159.
- [15] M. Majzoobi et al., "Effects of malic acid and citric acid on the functional properties of native and cross-linked wheat starches", 2013 *Starch-Stärke* 66, 491-495.
- [16] S. I. Kim et al., "Preparation of Topographically Modified Poly(L-lactic acid)-b-Poly( $\epsilon$ -caprolactone)-b-Poly(L-lactic acid) Tri-Block Copolymer Film Surfaces and Its Blood Compatibility", 2014 *Macromolecular Research* 22, 1229-1237.



## **CARACTERIZAÇÃO DA ZEÍNA BRUTA EXTRAÍDA DOS RESÍDUOS DE GRÃOS DE MILHO PARA SUBSTITUIR OS PLÁSTICOS DESCARTÁVEIS DE ORIGEM FÓSSIL ID.BIO2**

*Sergio A. Yosioka, Bruno Garcia de Oliveira Breda<sup>1</sup>, Gabriel S. Florintin<sup>2</sup>, Antonio  
Ambrosio Garcia<sup>3</sup>, Márcia C. Bracinfort<sup>4</sup>*

Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, sergioy@iqsc.usp.br

<sup>1</sup>Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil, brunobreda3@usp.br

<sup>2</sup>Instituto de Química de São Carlos – Universidade de São Paulo, São Carlos, SP, Brasil,  
gabrielsflorin@usp.br, arcia

<sup>3</sup> Departamento de Materias, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil,  
antoniog99@usp.br

<sup>5</sup> Departamento de Materias, Escola de Engenharia de São Carlos, Universidade de São Paulo, Brasil,  
marciacb@sc.usp.br

### **Resumo**

O uso da grande quantidade de plásticos descartáveis de origem fóssil está acarretando problemas de saúde a vegetação e animais terrestres e aquáticos, não só ao ser humano. Estes plásticos na forma de canudos de refrigerantes, sacolas plásticas, copos e garrafas de refrigerantes ou de água, geralmente acabam indo aos aterros sanitários ou correntes de rios, lagoas e oceanos, formando em alguns casos no oceano pequenas ilhas destes plásticos, já que pouca quantidade é reciclada ou reaproveitada. Infelizmente estes plásticos podem levar centenas de anos para biodegradar-se na Natureza, ou formar microplásticos (<5mm) que podem ser consumidos por todos os animais terrestres ou aquáticos. A solução definitiva seria substituir estes plásticos por bioplásticos biodegradáveis, tais como amido termoplásticos e/ou proteínas não hidrossolúveis, no caso das prolaminas existentes nos cereais, compondo cerca de 50% (m/m) das proteínas existentes nestes cereais em alguns casos. Devido a produção de grande volume de etanol ou de amido de cereais, as suas proteínas são utilizadas como ração animal, só que parte destas proteínas são não digeríveis pelo rúmen (PNDR) dos bois, por causa da composição destas proteínas que apresentam grande quantidade de aminoácidos apolares e da prolina e glutamina, não são facilmente degradadas por quaisquer proteases. Neste experimento, a zeína bruta do milho que foi solubilizada por processo em meio etanólico modificado, foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétricas (TGA) e por eletroforese em gel de poliacrilamida. Os resultados obtidos mostraram que não existem grandes quantidades de zeína bruta nos coprodutos da usina de etanol de milho (grãos secos de destilaria, DDG, e grãos úmidos de destilaria, WDG, com ou sem óleo); enquanto que o CGM60 das fábricas de amido de milho (Ingredion Incorporated) tinham mais de 30% de zeína bruta. A zeína bruta extraída do CGM além de ter massa molares iguais ao da Aldrich, possui cerca de 10% de carotenóides ainda presente, contudo possuem comportamentos térmicos similares ao da zeína da Aldrich. Apesar da sua pequena quantidade nos DDG e WDG, a zeína bruta pode ser extraída dos resíduos sólidos das usinas de etanol retirados antes da fermentação na

forma úmida. Por ser solúvel em meio hidroetanólico e não em meio aquoso, ser fundível abaixo de 80°C, pelo seu baixo custo de extração (<R\$20,00/kg), de fonte renovável e sustentável e reaproveitamento do solvente (EtOH), possibilita o uso da zeína bruta em diversos formatos, tais como esferas, filmes, tubos, nanopartículas, adesivos, revestimentos e outras formas (blendas ou compósitos), tornando um bioplástico versátil, que por ser uma proteína (constituídas por aminoácidos), o que a torna compostável ou biodegradável dentro de uns 100 dias em condições adequadas de umidade e temperatura.

**Palavras-chave:** zeína bruta, caracterização, bioplásticos, sustentável.

## 1. INTRODUÇÃO

O consumo elevado de plásticos descartáveis de origem fóssil está provocando grandes mudanças ambientais, entre eles, grandes mortandades de animais marinhos, aves e peixes com ingestão de microplásticos e a sua presença nas placentas e nos pulmões de seres humanos [1], o que torna imprescindível a sua proibição de distribuição e comercialização desses materiais, principalmente alguns produtos comercializáveis [2], tais como, alimentos, o seu transporte e a sua preservação; contudo com a pandemia mundial da COVID-19, diversas leis municipais brasileiras de proibição de uso e distribuição de plásticos em bares e restaurantes estão suspensas até essa pandemia passar [3].

Assim, um tipo de bioplástico de origem animal ou vegetal é de grande importância para substituir os plásticos de origem de petróleo ou fósseis de uso único, o que reduziria drasticamente a poluição do ambiente com plásticos descartáveis. Contudo, o processo de extração tem que ser viável economicamente e que reutilize o solvente diversas vezes e de baixo custo e que o plástico ou polímero de origem biológica (bioplástico ou biopolímero) seja biodegradável, compostável e/ou comestível. Este tipo de biopolímero que poderá ser extraído é a zeína do milho (proteína presente nos endospermas dos grãos de milho, cerca de 6 a 8%, m/m, junto com amido).

A extração da zeína do milho pode ocorrer por combinações químicas, com adição ou não de tratamento enzimático, sendo que alguns fatores contribuem para eficiência do processo, como: tipo de solvente, temperatura, pH e tempo de extração [4,5]. Atualmente, a metodologia empregada para extração de zeína no Brasil é descrita por FORATO et al. [6]. De acordo com eles, a zeína obtida a partir do farelo de glúten do milho (CGM) é tratada inicialmente com hexano em extrator Soxhlet por 24hs para a

remoção de gorduras; seguida de agitação em solução de cloreto de sódio por 6h (para remoção das outras proteínas presentes nos grãos de milho). Por fim, a zeína é solubilizada com solvente etanol a 70% por 24h e precipitadas na evaporação, seguida por liofilização com rendimento baixo, máximo de 40% do total presente.

A evolução dos processos, devido as constantes pesquisas, contribuiu para a diminuição de custos e melhores controles de extração referentes a preparação do milho, diferenças do tipo de moagem e variações de temperaturas e pH. A zeína comercial é composta de alfa-zeína e tende a ser de alta qualidade e pureza, podendo ser obtida dos produtos industrializados dos grãos de milho ou por moagem úmida, com formação de glúten, mas os rendimentos ainda são considerados baixos em ambos métodos, inferiores a 25%, havendo a necessidade de contínua pesquisa para novos tipos de tratamentos e solventes [6,7,8,9]. Um método de extração empregado comercialmente é referente a CARTER e RECK desde 1970, usando como solvente 88% de isopropanol/água[10]. Um processo semelhante em meio etanólico, mas não igual foi desenvolvido por YOSHIOKA em 2021[11], que pode apresentar problemas de segurança individual na preparação e também corroer os aços inoxidáveis de péssima qualidade, devido a presença de ácido ou álcalis fortes.

Um processo de extração da zeína bruta dos grãos de milho foi e está sendo desenvolvido no Laboratório de Bioquímica e Biomateriais do Departamento de Bioquímica e Biomateriais no Instituto de Química de São Carlos-USP da zeína bruta em meio não corrosivo hidroalcoólico com alto rendimento cerca de 90% da zeína bruta presente no farelo de glúten de milho com 60% de proteínas (CGM60), o que equivale a próximos de 50% das proteínas totais nestes farelos. Isto é um rendimento alto de extração, só que o processo da bancada do laboratório ir até a indústria tem um caminho longo a fazer, isto é, ter uma planta piloto de extração da zeína dos farelos de glúten de milho com recuperação e reuso do solvente, e também ter os equipamentos para produzir os bioplástico a partir da zeína bruta para produção de protótipos de bioplásticos descartáveis de zeína bruta [11].

Segundo Jaski et al. (2022), a zeína é um material promissor que deve ser mais explorado em pesquisas acadêmicas e industriais, já que a zeína oferece propriedades físico-químicas e biológicas interessantes, como hidrofobicidade, baixa permeabilidade ao vapor de água, boa capacidade de formação de filme, não toxicidade, biocompatibilidade, atividade

antimicrobiana e a possibilidade de adaptar essas propriedades usando modificações químicas e combinações com diferentes materiais[12]. Além disso, a zeína apresenta vantagens notáveis como biopolímero, como sua biodegradabilidade, sua origem renovável e agrícola, a versatilidade das formas em que pode ser preparada e, o mais importante, não compete com a cadeia de suprimentos de alimentos. Contudo, tem-se um crescimento de produção mundial de zeína muito pífio de 5,8% entre 2023 a 2028, segundo análises da Expert Market Research (2022) [13]. Espera-se com esse novo processo e a planta piloto possa extrair maior quantidade de zeína bruta (~35%) do CGM60 e assim como a maior recuperação de etanol (>85%), sem danificar a zeína e provavelmente purificar a zeína para agregar valor menor que aquele praticado no mercado Nacional, já que a zeína Aldrich custa cerca de U\$300.00/kg no Brasil [12]. Um biomaterial ou bioplástico extraído de resíduos vegetais renováveis e sustentáveis com processo mais verde e a baixo custo (<U\$10.00/kg) poderá entrar no mercado facilmente, principalmente se tiver um preço final entre R\$12,00 a R\$15,00 por kg na forma bruta e a purificada o dobro desse preço no mínimo, desde que não produzam microplásticos, como os plásticos de origem fóssil que custam cerca de R\$11,00/kg e só biodegradam-se depois de 100anos ou mais, o que não é o caso da zeína por ser uma proteína.

## 2. OBJETIVOS

Neste experimento, a zeína bruta do milho, que foi solubilizada por processo em meio etanólico modificado da patente de Yoshioka [W], foi caracterizada por espectroscopia no infravermelho de transformada de Fourier (FTIR), análises térmicas de calorimetria exploratória diferencial (DSC) e termogravimétricas (TGA) e por eletroforese em gel de poliacrilamida para mostrar que a zeína bruta pode ser similar a a zeína Aldrich , necessitando apenas desenvolver um processo de purificação para algumas aplicações. Estes resultados foram comparados com aqueles da zeína Aldrich para futuros cálculos de valor de venda da zeína bruta no mercado brasileiro.

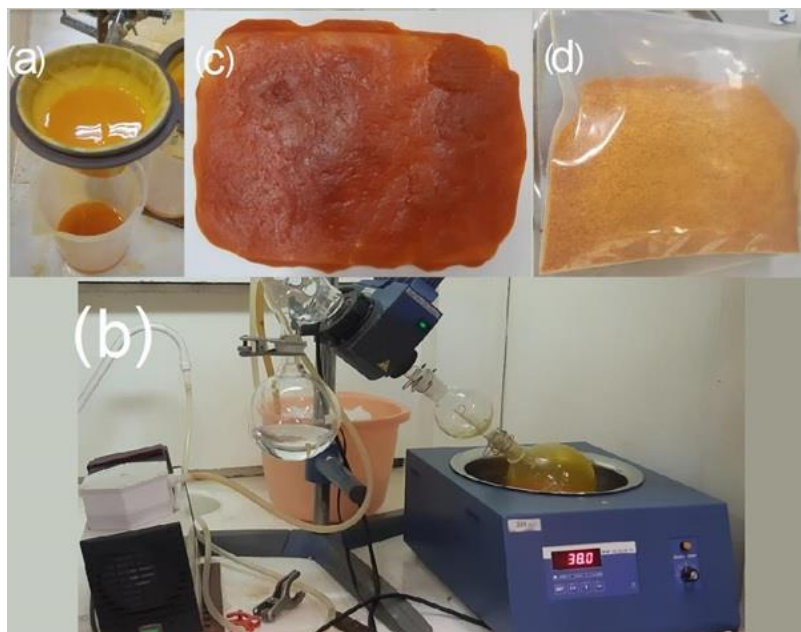
## 3. MÉTODOS E MATERIAIS

Os materiais utilizados foram: Farelo de gluten de milho (CGM) fornecida pela empresa Ingredion Incorporated; Etanol (95% v/v) da Êxodo Científica; tubo de diálise de celulose fornecida pela Viskase Embalagens (Atibaia – SP).

## a) Extração da zeína

O processo de extração da zeína foi realizado no laboratório de Bioquímica e Biomateriais do Instituto de Química de São Carlos (IQSC) da USP. 500g de farelo de glúten de milho contendo 60% de proteínas totais (CGM-60) foram misturados com mixer em 2L de solução da hidroetanólica (80%) por 10 minutos e deixava decantar por 12h. Ao final desse tempo, notava-se uma separação de fases: na região inferior, encontrava-se como um pó decantado, enquanto na região superior a solução tinha aspecto amarelado, composta predominantemente por zeína (com carotenóides) e álcool. A seguir, foi realizado processo de filtração em duplicata, para separar o sobrenadante do material decantado e remover eventuais partículas de amido presentes no sobrenadante. Então, o sobrenadante recolhido foi levado a um rotaevaporador à vácuo. Esse processo foi realizado até obter-se uma solução concentrada, lavada com água quente e ocorria a precipitação da zeína bruta, como mostrado na figura abaixo. Esta zeína foi retirada e espalhada sobre bandeja de polietileno e seca na estufa por 12hs. Uma vez seca, a zeína seca foi triturada num liquidificador ou mixer e guardada em frasco ambar até o seu uso.

Figura 1: Etapas do processo de extração da zeína. (a) Filtração do sobrenadante, (b) destilação em rotaevaporador, (c) placa de zeína após secagem em estufa e (d) zeína em pó após moagem.



## A) Caracterização da zeína bruta obtida

### 1) Eletroforese em gel de Policarilamida/SDS



As amostras de zeína bruta e da Aldrich foram desnaturadas a 95°C por cinco minutos em solução de b-mercaptoetanol; Tris-HCl 0,5 M (pH 6,8); glicerol; SDS 10% (p/v); azul de bromofenol 0,1% (p/v). A eletroforese foi conduzida em gel (SDS-PAGE) com gradiente de 15%, imerso em solução-tampão Tris 0,025 M; glicina 0,192 M; SDS 0,1% (pH 8,3). Para a identificação das proteínas presentes nas amostras, foram utilizados padrões BIO RAD. As bandas foram reveladas com o corante Coomassie-G-250 e tiradas imagens digitais.

## **2) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)**

A caracterização por FTIR foi realizada em espectrômetro Perkin Elmer modelo Spectrum 100, no intervalo de comprimentos de onda de 4000 a 550  $\text{cm}^{-1}$ , com 16 varreduras e resolução de + 4 $\text{cm}^{-1}$  em pastilhas de KBr produzida com mistura de sal seco e puro de KBr e adição de 1% da zeína bruta ou da Aldrich, misturada num almofariz com pistilo e colocada na prensa de inox para obtenção de pastilhas transparentes com 1,0cm de diâmetro.

## **3) Análises térmica**

Para essa análise foram usadas amostras de zeína bruta e da Aldrich em torno de 10,0mg de cada para cada análise, conforme foram obtidas.

### **a) Análise termogravimétrica (TGA)**

As medidas foram realizadas de 25 até 800 °C, em atmosfera de ar sintético, com amostras de aproximadamente 10 mg e taxa de aquecimento de 10 °C.min<sup>-1</sup> em um equipamento de TGA, modelo Q-50 da TA *Instruments*, verificado com oxalato de cálcio.

A caracterização termogravimétrica foi feita em equipamento Perkin Elmer modelo Pyris 1. As amostras de zeína bruta seca de 10,0mg foram aquecidas da temperatura ambiente (25°C) até 800°C, com taxa de aquecimento de 10°C/min, sob atmosfera de nitrogênio à 20 mL/min.

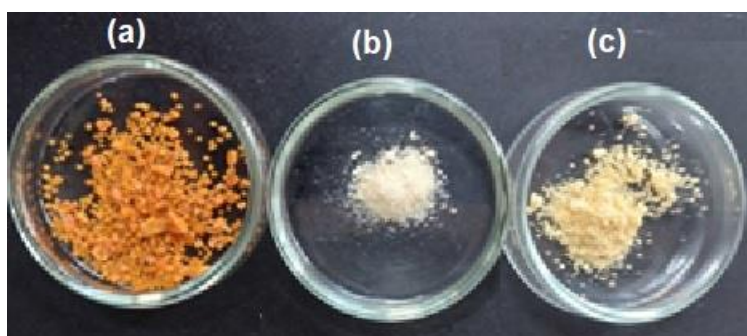
### **b) Calorimetria Exploratório Diferencial (DSC)**

A análise de calorimetria exploratória diferencial por fluxo de calor foi realizada para identificar possíveis mudanças de fases da zeína bruta e da Aldrich. As curvas DSC foram obtidas em um equipamento TA *Instruments*, modelo DSC 2010 calibrado com padrão de índio, com as amostras em panelinhas e tampas de alumínio. A razão de aquecimento será de 10 °C min<sup>-1</sup>, na faixa de aquecimento de 25 a 250 °C, em atmosfera de nitrogênio.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

A zeína extraída por um novo tratamento hidroetanólico teve um ótimo rendimento apesar de ser uma zeína bruta, chegando aos 35% (m/m) de rendimento no farelo de glúten de milho (CGM60) fornecido pela Ingredion Incorporated, assim como a da Indemil. As zeínas brutas utilizadas nestas caracterizações foram comparadas com aquela obtida comercialmente da Aldrich brasileira por ser a mais utilizada para pesquisa e a mais purificada. Dados preliminares do nosso processo de purificação em bancada de laboratório, como mostrado na Figura 2 abaixo, indicam que a zeína bruta purificada apresentou mais branca ou menos amarelada que a zeína Aldrich, mas isso iremos comprovar pela análise cromatográfica líquida de alta resolução ou performance futuramente, contudo tem-se que verificar se existe um equipamento que possa realizar essa purificação em grande escala, cerca de 0,5tonelada para até 5toneladas por dia, senão não teremos um produto purificada muito mais caro que o prouto da Aldrich, o que inviabilizaria comercialmente a sua purificação.

Figura 2: Fotografias digitais das amostras das zeína bruta (a), zeína purificada (b) e da Aldrich (c) utilizadas nesse trabalho.



As amostras pulverizadas e secas apresentaram características de proteínas com as técnicas a seguir:

### 1) Eletroforese em Gel de poliacrilamida/SDS

Esse processo de caracterização mostra a presença de proteínas e as quantidades, contudo se estiver em concentrações muito baixas não é possível verificar as massas molares de proteínas em quantidades menores que 10% da cadeia proteica de maior proporção, o que ocorrer no caso da caseína, que possuem 2 cadeia majoritárias a  $\alpha$ -zeína e  $\beta$ -zeína, além do que determinadas condições de de extração pode afetar a a

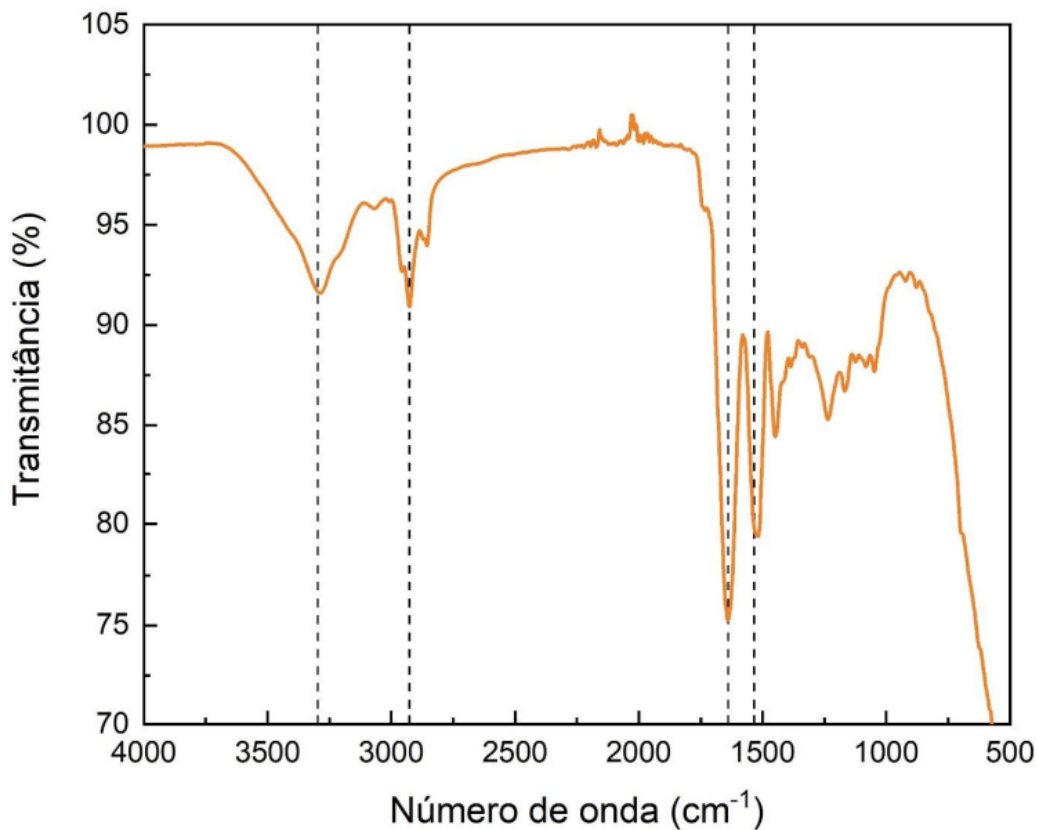
solubilização de uma delas também ou ainda quebrar as ligações dissulfetos e formar cadeias proteicas de massas molares similares aquelas das principais cadeias..

O gel de eletroforese mostrou a presença de 2 cadeias principais  $\alpha$  e  $\beta$ -zeínas de massas molares de cerca de 22.000 Da e 19.000Da equivalentes a  $\alpha$  e  $\beta$  zeínas,mas muito tênues, por isso que não foi mostrado no momento.

## 2) Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

A figura 2 mostra o espectro de infravermelho obtido para a zeína na forma de pastilha de KBr.

Figura 2: Espectro FTIR da zeína bruta e Aldrich (comercial).



Fonte: Próprio autor.

Para a zeína, os picos relevantes indicados por linhas tracejadas na Figura 2 foram:

- 3300  $\text{cm}^{-1}$ : Referente ao estiramento do grupo N – H;
- 2930  $\text{cm}^{-1}$ : Referente ao grupo carboxila;
- 1639  $\text{cm}^{-1}$ : Referente ao grupo amida I, predominantemente do estiramento C = O e, em menor parte, do estiramento C – N e da deformação angular N – H no plano [14];

- $1540\text{ cm}^{-1}$ : Referente ao grupo amida II, da deformação angular no plano N – H e estiramento C – N. [14].

Espectros de proteínas costumam ser mais complexos e difíceis de analisar pela sua grande diversidade de elementos e grupos funcionais. Porém, neste caso, o espectro da zeína mostrou picos evidentes a grupos característicos de proteínas, como os do grupo amida I e amida II, e está de acordo com a literatura (ALI et al., 2014). Como os espectros no IFTIR da zeína Aldrich ou comercial foram similares, ficou difícil diferenciar os dois espectros, por isso só foi colocado um espectro apenas.

### 3) Análises térmicas

#### a) Análises Termogravimétricas (TGA)

Observa-se pela Figura 3 que a degradação térmica se inicia a baixas temperaturas e ocorreu majoritariamente em uma única etapa, com temperatura de taxa de degradação máxima de  $331^{\circ}\text{C}$ . Este valor está condizente ao encontrado em literatura [15]. Pode ser observada também uma perda de massa de aproximadamente 10% entre  $25^{\circ}\text{C}$  e  $200^{\circ}\text{C}$ , e é coerente com a literatura. Isso se deve à evaporação de água naturalmente presente em derivados de milho e possivelmente de etanol remanescente do processo de extração. [16].

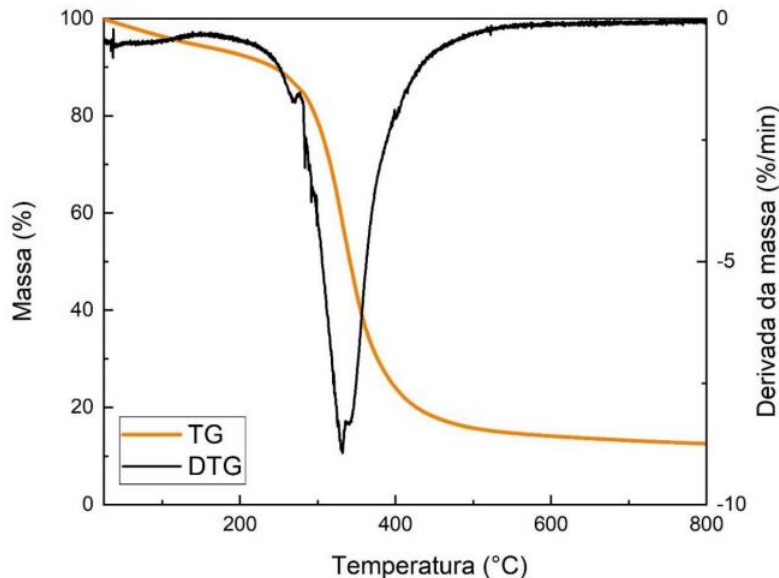
Para avaliar indiretamente a pureza e da zeína extraída da CGM, foi realizada uma comparação das curvas de TG da zeína extraída da CGM com a da zeína comercial. A similaridade entre as curvas TG pode indicar uma semelhança entre os materiais. Sabendo que a zeína comercial tem alto grau de pureza, espera-se que uma curva semelhante da zeína própria também possua boa pureza.

As curvas TG da zeína extraída da CGM e da zeína comercial foram mostradas na figura 12, nas cores azul e laranja, respectivamente.

Para facilitar a análise, o gráfico da Figura 2 foi dividido em três regiões, separadas por linhas tracejadas verticais. Na primeira região, entre  $25^{\circ}\text{C}$  e  $250^{\circ}\text{C}$ , nota-se que a zeína extraída no laboratório teve uma perda de massa um pouco mais acentuada que a zeína comercial. Isto sugere que a zeína extraída possui mais água e álcool remanescentes do processo de extração. Já na segunda região, entre  $250^{\circ}\text{C}$  e  $360^{\circ}\text{C}$ , a perda de massa é bem similar entre as zeínas. Por fim, na terceira região, nota-se uma perda de massa maior para a zeína comercial, a qual está correlacionada com a justificativa apresentada da região 1. Como a zeína Aldrich possui menor porcentagem de água, ela possui uma concentração de zeína propriamente dita maior, e sua degradação continua de forma mais acentuada. Quanto ao aspecto físico, a zeína extraída no laboratório possui cor laranja vibrante, enquanto a zeína

comercial tem coloração amarelo claro e opaca. Essa diferença provavelmente se dá pela maior presença de carotenoides na zeína extraída, como a luteína, a zeaxantina e  $\epsilon$ -criptoxantina, pois estudos, como o de Rios et al., 2014 [17], comprovam que grãos de milho mais alaranjados possuem maior proporção desses componentes.

Figura 12: Curvas TG da zeína extraída da CGM e da zeína comercial.



Fonte: Próprio autor

## b) Calorimetria Exploratória diferencial (DSC)

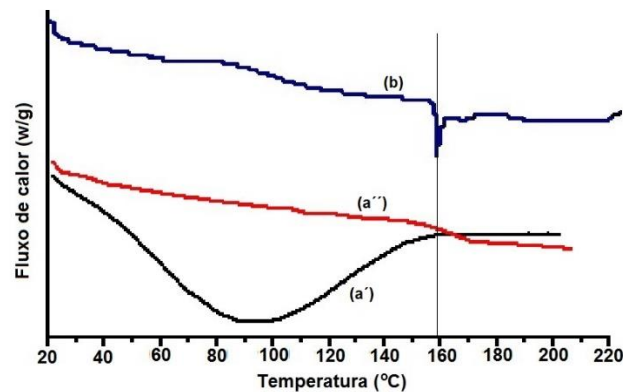
Os resultados de DSC (Figura 4) mostram:

- Existência de muita água presente,
- Segunda corrida na mesma amostra mostrou a transição vítrea ( $T_g$ ), apesar de pequena comparada a pura próxima a 160°C sem sua decomposição;
- Possível extrusão dessa proteína a temperatura menor que 160°C, o que é interessante para obtenção de filmes finos, copos e canudinhos ou revestimentos de papel-cartão descartáveis.

## 5. CONCLUSÕES

Como podem ver pelos resultados acima que a zeína bruta extraída não diferenciou muito com a zeína Aldrich, apesar da presença dos carotenóides, o que dá uma colocação alaranjado, mas segundo as últimas reuniões com P&D de indústrias plásticas, é uma forma de diferenciar dos plásticos que são brancos ou transparentes, o que tornaria essa zeína bruta com preço competitivo com plásticos de origem fóssil, cerca de R\$15,00/kg contra os R\$11,00/kg dos plásticos de origem fóssil.

Figura 12: Curvas de DSC da zeína bruta primeiras (a') e segunda corrida (a'') e da zeína Aldrich (b).



Com advento de nossos processos de purificação poderá torná-la da cor que os consumidores-clientes finais gostariam de ter, mas uao de corantes naturais, o que já estamos desenvolvendo com as extrações de antocianinas naturais presentes em cascas, palhas, frutos e flores de outros vegetais. Assim tendo uma matéria-prima rica em zeína bruta a baixo custo, cerca de R\$1,00/kg dos resíduos úmidos de grãos de milho (RuGEM), pode facilmente bater o percentual pífio de crescimento do aumento de produção da zeína de 5,8% entre 2023 a 2028, segundo análises da Expert Market Research em 2022 [13], para mais de 100% com esse novo processo de extração com recuperação de uns 90% do etanol utilizado. Essa recuperação e rendimento de 35% de extração se mativer numa planta piloto, teremos algumas usinas de etanol de milho, em vez de vender WDG a R500,00/ton, mas RuGEM a R\$1,000,00/ton, e desenvolver novos bioplásticos a partir da zeína bruta ou purificada (<https://www.zeinproducts.com/>) com 100% compostos de biopolímeros naturais, como no caso dos canudos, caixas e copos de papel cartão colados e revestidos com zeína, ou melhor ainda, substituir o isopor de poliestireno expandido por amido expandido revestido com zeína totalmente biodegradável.

## 6. AGRADECIMENTOS

- Ingredion Incorporated pelo CGM60 fornecido;
- Aos Srs.funcionários do CAQ-IQSC pelas análises realizadas e ao Sr. W. Oshiro pelo suporte técnico;

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. AMATO-LOURENÇO, L.F. et al. Presence of airborne microplastics in human lung tissue. *J. of Hazardous Materials*, v.416, 15 August 2021, 126124. Disponível em <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.126124>. Acesso em 29/06/2021.
2. NADKARNI, I.T.; CHATAIN, B. Parlamento Europeu aprova restrições aos produtos de plástico descartáveis. Comunicado de Imprensa do Parlamento Europeu, Referência



- n° 20190321IPR32111. Disponível em:  
[https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2019/3/press\\_release/20190321IPR32111/20190321IPR32111\\_pt.pdf](https://www.europarl.europa.eu/pdfs/news/expert/2019/3/press_release/20190321IPR32111/20190321IPR32111_pt.pdf). Acesso em 06/07/2021.
3. MELLO, D. Liminar suspende lei que proíbe copos e talheres de plástico em SP. Publicado no site da Agência Brasil em 03/04/2020. Disponível em <https://agenciabrasil.ebc.com.br/geral/noticia/2020-04/liminar-suspende-lei-queproibe-copos-e-talheres-de-plastico-em-sp>. Acesso em 29/06/2020.
  4. SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Zein: the industrial protein from corn. *Industrial Crops and Products*, v.13, p. 171-192, 2001.
  5. CAPOBIANGO, M. et al. Extração química e enzimática das proteínas do fubá de milho. *Ciência e Tecnologia dos Alimentos*, Campinas, v.26, n.4, p.884-890, 2006.
  6. FORATO, L.A. et al. Propriedades mecânicas e molhabilidade de filmes de zeínas extraídas de glúten de milho. *Polímeros*, v.23, n.1, p.42-48, 2013.
  7. LAWTON, J.W. Zein: a history of processing and use. Review. *Cereal Chemistry*, v.79, n.1, p.1-18, 2002. Disponível em:  
<[http://www.prairiegold.com/zein\\_background.pdf](http://www.prairiegold.com/zein_background.pdf)>. Acesso em: 23 mar. 2014.
  8. ANDERSON, T.J.; LAMSAL, B.P. Development of new method for extraction of aZein from corn gluten meal using different solvents. *Cereal chemistry*, v.88, n.4, p.356-362, 2011. Disponível em: <<http://cerealchemistry.aaccnet.org/doi/abs/10.1094/CCHEM-08-10-0117>>. Acesso em: 20 mar. 2014. doi: 10.1094/CCHEM-08-10-0117.
  9. GERALDI, C.A.Q. et al. Análise econômico-financeira de um novo processo de produção de derivados de milho. *ENGEVISTA*, v. 14, n.2, p.185-195, 2012. Disponível em: <<http://www.uff.br/engevista/seer/index.php/engevista/article/viewArticle/408>>. Acesso em: 10 maio 2013.
  10. CARTER, R.; RECK, D.R. Low temperature solvent extraction process for producing high purity zein. Nutrilite Products Inc. (California, EUA). US 3535305, 12 Fev. 1968, 20 Out. 1970.
  11. YOSHIOKA, S.A. Processo de extração etanólica de prolaminas de resíduos dos grãos de cereais em meio etanólico/aquoso ácido ou básico. BR 10 2020 009163 8, protocolado no INPI em 08/05/2020.
  12. JASKI, A.C.; et al. Zein - a plant-based material of growing importance: New perspectives for innovative uses. *Industrial Crops & Products*, v.186, 115250, 2022. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2022.115250>.

13. ARÊAS, E. P. G.; KAWANO, Y. Aplicações Técnicas Espectroscópicas Vibracionais ao Estudo Conformacional de Proteínas. *Quimica Nova*, v. 14, n. 1, p. 31–43, 1991.
14. ALI, S. et al. Zein/cellulose acetate hybrid nanofibers: Electrospinning and characterization. *Macromolecular Research*, v. 22, n. 9, p. 971–977, 2014.
15. HEUDARI, M. et al. Plant-based nanoparticles prepared from protein containing tribenuronmethyl: fabrication, characterization, and application. *Chemical and Biological Technologies in Agriculture*, v. 8, n. 1, 2021.
16. OLIVEIRO, M.; DI MAIO, E.; IANNACE, S. Effect of molecular structure on film blowing ability of thermoplastic zein. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 115, n. 1, p. 277–287, 2010.
17. RIOS, S. DE A. et al. Color of Corn Grains and Carotenoid Profile of Importance for Human Health. *American Journal of Plant Sciences*, v. 5, n. 6, p. 857–862, 2014.

## APLICAÇÃO DA NANOARGILA BENTONITA NA PRODUÇÃO DE EMBALAGENS BIODEGRADÁVEIS

ID N° (ID.BIO.7)

Rafaela Silva Cesca<sup>1</sup>, Evilon Luiz de Souza Marangon<sup>2</sup>, Marcelo Fossa da Paz<sup>3</sup>, William Renzo Cortez Vega<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [rafaela.s.cesca@gmail.com](mailto:rafaela.s.cesca@gmail.com)

<sup>2</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [evilon.l Luiz@gmail.com](mailto:evilon.l Luiz@gmail.com)

<sup>3</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [marcelopaz@ufgd.edu.br](mailto:marcelopaz@ufgd.edu.br)

<sup>4</sup> Universidade Federal da Grande Dourados, Dourados, Brasil, [williamvega@ufgd.edu.br](mailto:williamvega@ufgd.edu.br)

**Resumo:** Tendo em vista a sustentabilidade e a diminuição de embalagens plásticas convencionais não biodegradáveis, o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis a partir de recursos renováveis vem ganhando destaque e apoio do mercado internacional. Há uma amplitude de polímeros de bases biológicas que podem produzir filmes, polissacarídeos, proteínas, lipídios e suas combinações. Todavia, o uso comercial de filmes biopoliméricos constituídos de matrizes orgânicas apresentam algumas contrariedades, como por exemplo, fraca barreira a umidade, quando comparadas aos polímeros sintéticos. Visando otimizar as propriedades mecânicas de filmes biodegradáveis, vem-se incorporando partículas inorgânicas, como nano argila. Este trabalho teve como objetivo a aplicação da nano argila Bentonita enológica na formulação de filmes constituídos de amido de mandioca e da plastificante glicerina. Os filmes foram desenvolvidos pela técnica de *casting*, que consiste na secagem em superfície. As amostras foram rotuladas como T0, TB1 e TB2, em que T0 como filme somente de amido de mandioca, glicerina e água destilada, TB1 com aplicação de 0,2g de nano argila Bentonita enológica e TB2 com aplicação de 0,3g da nano argila. As análises foram avaliadas em triplicata, sobre as características de cor (%), opacidade (%), solubilidade em água (%) e permeabilidade ao vapor de água ( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^2$ ). Os valores de luminosidade variaram entre  $(94,06\pm 0,24)$  a  $(91,21\pm 0,93)$  % e opacidade  $(44,45\pm 0,71)$  a  $(45,45\pm 0,29)$  %, os parâmetros Chroma a\* apresentaram todos valores negativos e próximos de zero, pois os filmes apresentaram pouca tendência a cor esverdeada. Já os parâmetros Chroma b\* exibiram valores positivos. A solubilidade em água dos filmes tendeu entre  $(28,62\pm 6,10)$  a  $(48,18\pm 10,34)$  %. E a permeabilidade ao vapor de água variando por  $(8,03\pm 0,02)$  a  $(6,92\pm 0,55)$   $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{d}^{-1}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{m}^2$ . A aplicação em diferentes proporções de Bentonita afetaram as propriedades físicas dos filmes. Denota-se que conforme a adição da nano argila, mais os filmes ficaram opacos, tendendo a coloração amarela, com menor luminosidade, menor permeabilidade e maior solubilidade em água.

**Palavras-chave:** Argila, Bioplásticos, Filmes.

## **1. INTRODUÇÃO**

Durante a pandemia do COVID-19, a geração de lixo foi alarmante, devido ao crescimento significativo na demanda de alimentos por delivery. O crescimento do consumo de embalagens plásticas veio a somar negativamente ao impacto ambiental [1].

As embalagens alimentícias, em sua maioria, são produzidas com polímeros sintéticos, em grande parte derivados do petróleo, caracterizando sua árdua degradação e acúmulo no meio ambiente [2]. A busca de metodologias sustentáveis que visem diminuir o uso de polímeros plásticos sintéticos e o cuidado ao meio ambiente, vem ascendendo conforme os anos.

Entre essas alternativas, a principal é a produção de filmes biodegradáveis, que vêm com uma garantia implícita, visto que, ao contrário dos plásticos convencionais, eles se degradam rapidamente na natureza [3].

Entre os biopolímeros naturais mais utilizados na produção das películas, destaca-se dos filmes de proteínas e polissacarídeos [4]. Entre os polissacarídeos, o amido se encontra presente em grande quantidade nos vegetais, como, tubérculo, raízes e cereais, sendo uma das matérias primas mais promissoras para a produção de polímeros biodegradáveis, devido ao seu baixo custo e sua abundância, e que pode ser processado como um material termoplástico na presença de plastificantes e sob ação de calor [5].

[6] Afirma que na formação de películas, é necessário escolher os biopolímeros e os plastificantes ideais, obtendo as suas propriedades frente a solubilidade em água e sua capacidade de interação molecular. E para auxiliar na melhora das propriedades mecânicas, de barreira e térmica, estudos mostram a viabilidade da adição de argila, que através da dispersão uniforme da argila, diminui a mobilidade molecular da matriz [6-7].

## **2. OBJETIVOS**

O presente trabalho, visa estudar a formulação de filmes biodegradáveis a base de amido de mandioca, glicerol e nanoargila Bentonita, afim de formar embalagens para a conservação de alimentos, propondo alternativas sustentáveis possibilitando reduzir resíduos de embalagens plásticas derivadas do petróleo.

### 3. MÉTODOS E MATERIAIS

#### 3.1. *Materiais*

Os experimentos foram realizados no laboratório de Bioengenharia-Universidade Federal da Grande Dourados (UFGD), Dourados, MS.

Para elaboração das películas foram utilizados, o amido de mandioca (marca Donana), glicerina PA (marca Nuclear), nanoargila Bentonita (marca Cosmic element<sup>TM</sup>) e água destilada, nas proporções descritas pela Tabela 1.

Amostras	Amido de Mandioca (g)	Glicerol (%)	Nanoargila (g)	H <sub>2</sub> O (mL)
T0	3.0	30	-	100
TB1	3.0	30	0.2	100
TB2	3.0	30	0.3	100

**Tabela 1. Proporção de materiais na elaboração de filmes biopoliméricos.**

#### 3.2. *Produção dos filmes biopoliméricos*

Os filmes foram produzidos pelo método de *casting*. A água destilada foi inserida em Becker de vidro de 250mL e disposta em aquecedor-agitador magnético (Tecnal, model TE - 0851) e assim, gradualmente foram introduzidos o amido e a bentonita. Com o auxílio de um termômetro químico de mercúrio, a solução foi aferida até a temperatura de 60°C, então foi adicionado o glicerol. Após 20 minutos e mantendo a temperatura constante, 20mL das soluções filmogênicas foram postas em placas de acrílico de nove centímetros de diâmetro e submetidas em estufa de secagem com circulação de ar (Marconi, modelo MA035, São Paulo, Brasil) á 40°C por 14horas. Após o método, os filmes foram colocados em dessecadores de vidro, a umidade relativa de 75% a 25°C por 24 horas e então armazenados em caixa térmica para proteção de intempéries, até o início das análises.

#### 3.3. *Coloração e Opacidade*

A coloração foi analisada pelo colorímetro CR-400 (Konica Minolta, Chroma Meter, Japan). Os filmes foram depositados em placa branca e analisados em triplicata. A escala CIE-Lab foram utilizadas para medir a cor dos filmes, L\* indica a luminosidade presente, a\*e b\*

são as coordenadas cromatográficas. A opacidade foi analisada pelo colorímetro CR-400 (Konica Minolta, Chroma Meter, Japan), em triplicata, calibrado com fundo branco (Opb) e preto (Opp) padrões [7]. Os valores de opacidade foram calculados de acordo com a Equação (1).

$$Op(\%) = \frac{Opp}{Opb} \times 100 \quad (1)$$

Em que: Op = opacidade do filme (%); Ppreto = opacidade do filme sobreposto a um fundo preto; Pbranco = opacidade do filme sobreposto a um fundo branco.

### ***3.4. Solubilidade em água e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)***

A determinação da hidrossolubilidade dos polímeros foi realizada em triplicata, utilizou-se a metodologia adaptada de [8]. Assim, colocou-se uma secção do filme, 2 cm<sup>2</sup> em estufa (marca QUIMIS), a 105°C por 24 horas, em seguida, pesou-se a amostra (mi). Logo após, os filmes foram colocados em um Becker com 50 mL de água destilada, a 25°C e em agitação (1500rpm) em shaker (Marconi, modelo MA035, São Paulo, Brasil) por 24 h. Transcorrido este período as películas foram colocadas novamente em estufa a 105°C, por 24 h. Pesou-se a amostra para obtenção da massa final (mf).

A solubilidade em água foi calculada segundo Equação (2).

$$S(\%) = \frac{mi-mf}{mi} \times 100 \quad (2)$$

Em que: S = solubilidade; mi = massa inicial (g); mf = massa final (g).

Para a caracterização de permeabilidade, a amostra de filme foi selada na abertura circular de uma célula de permeação contendo cloreto de cálcio anidro (0% de HR). Estas células de permeação foram colocadas em dessecadores de vidro com uma solução saturada de cloreto de sódio e mantidas a 25°C. O ganho de massa através do filme foi analisado a cada 24h, por sete dias. A permeabilidade ao vapor de água foi calculada pela Equação (3):

$$PVA = \frac{\Delta W}{t} \times \frac{X}{A\Delta P} \quad (3)$$

Onde: PVA = Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/KPa.dia.m<sup>2</sup>); ΔW= Ganho de massa pelo dessecante (g); X= Espessura do filme (mm); t= Tempo de incubação (dias); A= Área da superfície do filme exposto (m<sup>2</sup>); ΔP= Diferença de pressão parcial (KPa).



## 4. RESULTADOS

### 4.1. Produção de filmes biopoliméricos

Os filmes apresentaram homogeneidade em sua formulação, sendo o amido e a nanoargila bem dissolvidas em água destilada por agitação e aquecimento. Conforme retratado pela Figura 1, as películas com bentonita apresentaram maior dificuldade em relação a remoção das placas de acrílico, causando leves rupturas.



**Figura 1. Formação das biopelículas.**

Nota-se que as amostras TB1 e TB2 apresentaram tonalidades mais escuras se comparadas a amostra T0.

### 4.2. Coloração e Opacidade

Pela análise dos resultados de cor e opacidade dos filmes pode-se observar que os parâmetros L\*, a\*, b\* e opacidade dos filmes que são apresentados na Tabela 2, as variações desses parâmetros estão de acordo com a adição da argila.

Amostras	Parâmetros			Opacidade (%)
	L*	Chroma a*	Chroma b*	
T0	94.06±0.24	-0.27±0.01	4.88±0.22	44.01±0.71
TB1	92.48±0.81	-0.21±0.03	6.60±0.66	44.44±0.84
TB2	91.21±0.93	-0.05±0.05	8.67±0.60	45.45±0.29

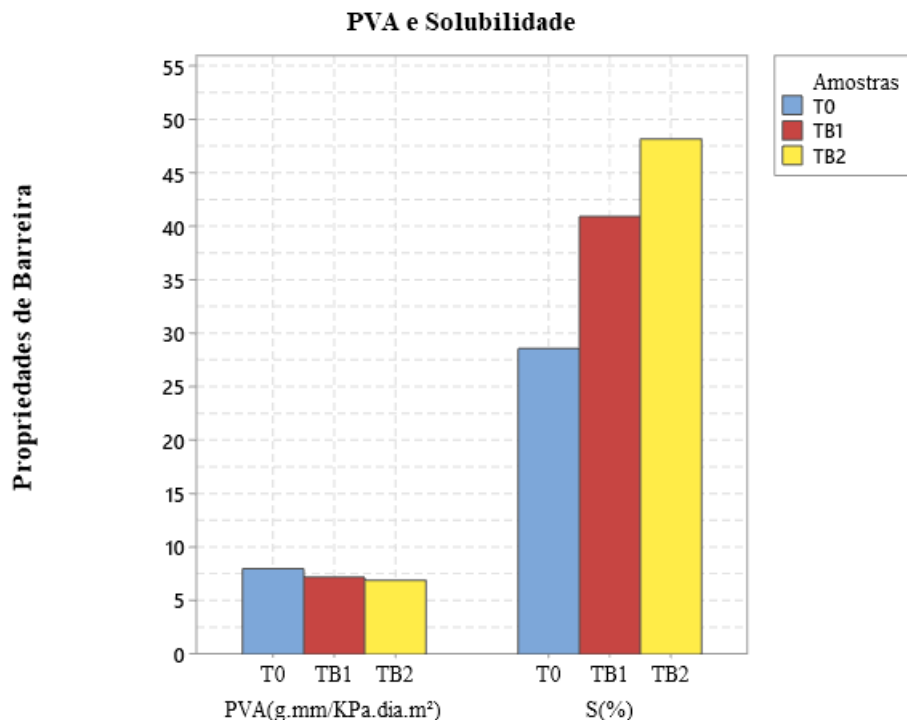
**Tabela 2. Resultados de cor e opacidade dos filmes com adição de bentonita.**

A luminosidade ( $L^*$ ) apresentou menor valor na amostra TB2, devida maior quantidade de argila adicionada em sua formulação, dado que pode ser visualizado na Figura 1. O parâmetro  $a^*$  em todas as amostras resultaram em valores negativos e próximos a zero. [6] explicam que filmes com pouca tendência a cor esverdeada apresentam valores negativos e próximos a zero. O Chroma  $b^*$  denota a tendência a cor amarelada, em que todas as amostras não apresentaram altos valores, ou seja, apresentam pouca tendência a tonalidade amarela.

A opacidade, assim como os outros parâmetros, apresentou maior valor conforme a adição de argila. [9] Obteve valores semelhantes em seu trabalho, utilizando gelatina e bentonita, onde o filme controle mostrou 44.5% de opacidade, aumentada para 45.4% e 48.4% conforme acréscimo da nanoargila.

#### ***4.3. Solubilidade em água e Permeabilidade ao vapor de água (PVA)***

As propriedades de barreira foram calculadas pelas Equações (2) e (3) e apresentadas pela Figura 2.



**Figura 2. Gráfico de PVA e S(%).**

A solubilidade em água é uma propriedade extremamente relevante para filmes que revestem alimentos, seja para proteção de alimentos, quando a atividade de água é alta, ou para

filmes expostos à água durante o processamento de alimentos embalados [10]. Os dados conforme Equação (2) variaram entre  $(28.62 \pm 6.10)\%$  a  $(48.18 \pm 10.34)\%$ , todavia, tais resultados retratam oposição aos encontrados por [11], em que o tratamento sem adição de argila apresentou maior solubilidade.

A permeabilidade ao vapor de água é um atributo usado para reconhecer possíveis formas de transferência de massa e interações entre os solutos e polímeros nos filmes biodegradáveis [12]. E conforme os valores obtidos na Figura 2, o PVA do tratamento TB2 apresentou melhor valor,  $(6.92 \pm 0.55)$  g.mm/KPa.dia.m<sup>2</sup>, ao comparado aos outros dois tratamentos. Tal resultado compactua com as informações encontradas por [13] que explica que os argilominerais são dispersados pela matriz polimérica, proporcionando um caráter de barreira e melhorando o filme.

## **5. CONCLUSÕES**

A inserção da argila bentonita nos filmes biopoliméricos não afetou os parâmetros de opacidade e luminosidade, pois apresentaram resultados agradáveis ao serem comparados com a teoria. Os tratamentos com argila, beneficiou as propriedades de barreira, principalmente ao PVA. Conclui-se que a opção de formulação de películas biopoliméricas com adição de nanoargila bentonita é uma alternativa viável e compensatória, e pauta para novos estudos.

## **AGRADECIMENTOS**

Os autores agradecem o financiamento brasileiro à pesquisa agências CNPq e CAPES. E ao laboratório de Bioengenharia-UFGD, por ceder o espaço e equipamentos para realização do trabalho.

## **REFERÊNCIAS**

- [1] GAMA, M., 2020-ano em que abraçamos o plástico. 2020. Rio de Janeiro. RJ.
- [2] Siman Filho, A. J., Sanfelice, R. C. Estudo bibliográfico sobre polímeros ambientalmente sustentáveis. 2019. Revista Brasileira De Ciência, Tecnologia E Inovação, 3(2), 131–148.
- [3] ATLAS DO PLÁSTICO. Fatos e números sobre o mundo os polímeros sintéticos. 2020. Fundação Heinrich Boll Stiftung, Rio de Janeiro, RJ.

- [4] SILVA, R. S., et al. Analysis of Hybrid sorubim protein films incorporated with glycerol and clove essential oil for packaging applications. 2020. *Journal of Polymers and the Environment*, 28, 421–432.
- [5] JACOBS et al. Produção e caracterização de biofilmes de amido incorporados com polpa de acerola. 2020. *Revista Iberoamericana de Polímeros*. v.21(3).
- [6] CHEVALIER, R. C., et al. Obtaining protein isolate of tilapia (*Oreochromis niloticus*) and its application as coating in fresh-cut melons. 2018. *Journal of Food Safety*, 38, e12496–2323.
- [7] FAKHOURI, F. M.; et al. Edible films and coatings based on starch/gelatin: Film properties and effect of coatings on quality of refrigerated Red Crimson grapes. 2015. *Postharvest Biology and Technology*, v. 109, p. 57-64, 10.1016/j.postharvbio.2015.05.015.
- [8] GE, L. et al. Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. 2015. *Food Hydrocolloids*, v. 51, p. 129 – 135.
- [9] GARRIDO et al. *Biodegradable films of gelatin incorporated with bentonite clay ionically modified*. *Revista Verde*, v.16:2 p.182-188, 2021.
- [10] GONTARD, N., GUILBERT, S., E CUQ, J. L.. Edible wheat gluten films: Influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. 1992. *Journal of Food Science*, v.57, p.190–199.
- [11] MONTEIRO, M. K. S. et al. Analysis of Water Barrier, Mechanical and Thermal Properties of Nanocomposites Based on Cassava Starch and Natural Clay or Modified by Anionic Exchange. 2017. *Materials Research*, v. 20, supl. 2. 10.1590/1980-5373-mr-2016-1087.
- [12] SOUZA, V. C. et al. Preparation of biopolymer film from chitosan modified with lipid fraction. 2011. *International Journal of Food Science and Technology*, 46, 1856–1862.
- [13] ZHAO, Q.; et al. Review of the fundamental geochemical and physical behaviors of organoclay in barrier applications. 2017. *Applied Clay Science*, v. 142, p. 2-20, 10.1016/j.clay.2016.11.024

## ID.BIO.5

# ESTUDO DA ESTABILIDADE TÉRMICA E COMPORTAMENTO REOLÓGICO DO TPS, ECOFLEX® E SUAS BLENIDAS

*Leonardo Numair Ceratti, Nicole Bohm Agostini<sup>1</sup>, Ruth Marlene Campomanes Santana<sup>2</sup>.*

Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, [leoceratti@gmail.com](mailto:leoceratti@gmail.com)

<sup>1</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, [nicole.agostini@ufrgs.br](mailto:nicole.agostini@ufrgs.br)

<sup>2</sup>Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, Brasil, [ruth.santana@ufrgs.br](mailto:ruth.santana@ufrgs.br)

### Resumo

Plásticos obtidos a partir de fonte fóssil, como por exemplo as poliolefinas, apresentam crescente preocupação ambiental devido aos impactos causados pelo descarte incorreto, apesar de serem passíveis de reciclagem. Dentre as alternativas mais sustentáveis a esses derivados de petróleo, destacam-se os bioplásticos biodegradáveis, como o amido termoplástico (TPS). O TPS é proveniente de fontes renováveis e é susceptível à biodegradação. Entretanto, esse derivado do amido é muito sensível à umidade, assim como, possui baixa estabilidade térmica e resistência mecânica. A partir de blendas com outros plásticos biodegradáveis, como o poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT), é possível realizar a melhoria das propriedades do material. O objetivo deste trabalho é de analisar e comparar a estabilidade térmica e o comportamento reológico do TPS e PBAT (ecoflex®) isolados e de suas blendas (LC50 - 50% TPS + 50% PBAT; e LC30 - 30% TPS + 70% PBAT) através das análises de TGA e DSC, pelo comportamento reológico durante o processamento em um misturador interno e pelo índice de fluidez (IF) no estado fundido. No misturador, notou-se que uma maior quantidade de TPS na blenda provoca aumento de torque, uma vez que o TPS é mais viscoso que o PBAT. As curvas de TGA para as blendas apresentaram os mesmos picos relacionados à degradação dos componentes puros, entretanto a decomposição do ecoflex® ocorreu numa temperatura 10°C maior. A curva de DSC para a blenda LC30 apresentou as duas temperaturas de fusão do ecoflex® de forma idêntica ao material puro, enquanto a blenda LC50 apresentou um aumento de 10°C em relação a segunda temperatura de fusão do segmento rígido (ocorrendo em 130°C). A blenda LC30 apresentou um valor de IF de 28,73 g/10 min (190°C e 5 kg) e LC50 um valor de 8,99 g/10 min (190°C e 5 kg). A incorporação do TPS ao PBAT nas duas blendas proporcionou melhor estabilidade térmica do PBAT, uma vez que sua decomposição se deu início em 10°C a mais do que para o produto isolado. A blenda LC50 que possui maior teor de TPS apresentou uma redução na fluidez, se mostrando promissora para aplicações flexíveis que tem IF nessa faixa. O TPS se mostra benéfico para formulações biodegradáveis com o PBAT, uma vez que promove redução de custo, aumento do teor de carbono renovável e melhoria da estabilidade térmica.

**Palavras-chave:** TPS, ecoflex, blendas biodegradáveis.

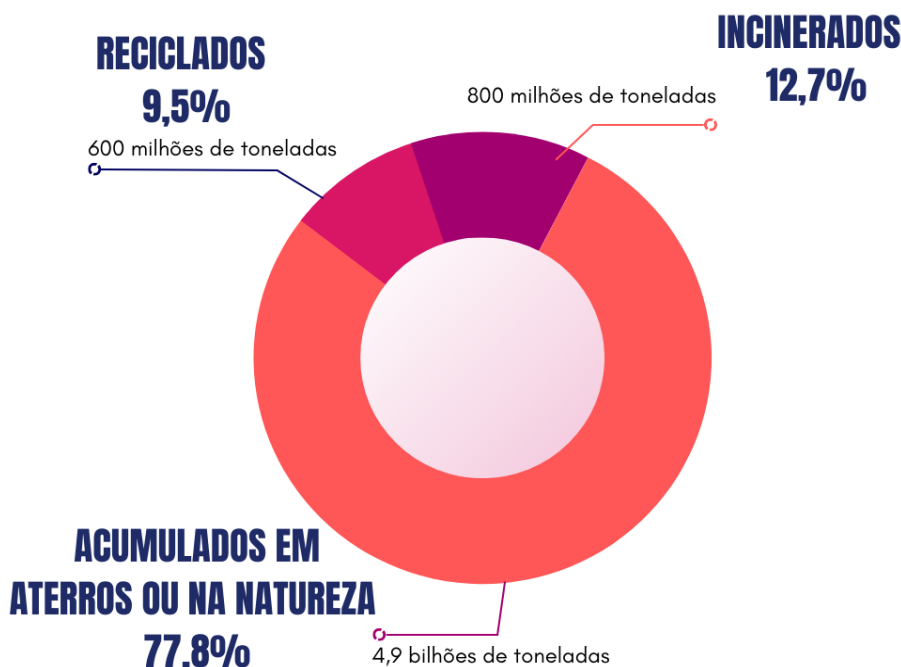
## 1. INTRODUÇÃO

Desde seu desenvolvimento e propagação no século XX, os plásticos revolucionaram diversas indústrias devido a suas excelentes propriedades e baixo custo. Plásticos são definidos como polímeros orgânicos que podem ser processados de diversas formas. Esses materiais são versáteis, apresentando formabilidade, dureza, elasticidade, leveza, rigidez, resistência térmica e mecânica, que os tornam adequados para diversas aplicações como embalagens, materiais de construção, produção automobilística, eletrônica, bens de consumo, etc. [1, 2].

A maior parte dos plásticos convencionais como o polietileno (PE), polipropileno (PP) e poliestireno (PS) são majoritariamente provenientes de origem fóssil, podendo ser reciclados, mas não biodegradados. Como consequência de sua produção, tem-se o aumento do consumo de petróleo e da poluição ambiental causada pela extração e queima de combustíveis fósseis [3, 4].

Apesar desses plásticos convencionais serem passíveis de reciclagem mecânica, seu descarte incorreto ocasiona impactos ambientais extremamente negativos. É estimado que entre 1950 e 2015 foram produzidas 8,3 bilhões de toneladas de plástico virgem. Conforme ilustrado na Figura 1, das 6,3 bilhões de toneladas descartadas, apenas 9,5% foram recicladas. Todo o restante sofreu incineração (equivalente a cerca de 12,7%) ou ainda permanece acumulado em aterros sanitários ou na natureza (cerca de 77,8%) [5].

Dados mais recentes afirmaram que a taxa de reciclagem dos resíduos plásticos é menor que 10%. Também é estimado que existam cerca de 75 a 199 milhões de toneladas de plásticos nos oceanos. O acúmulo de resíduos plásticos nos ambientes aquáticos causa danos letais e subletais em animais marinhos, contribuindo para a mudança climática e apresentando risco à saúde e bem-estar dos seres humanos [6].



Fonte: Adaptado de Geyer, Jambeck e Law (2017) [5].

Figura 1: Destinação final de plásticos descartados.

Dentre as alternativas mais sustentáveis para esses plásticos convencionais derivados de petróleo, destacam-se os bioplásticos. Bioplásticos são definidos como plásticos que podem ser



de origem: renovável (*biobased*), sintética biodegradáveis ou ambos. Plásticos de origem renovável podem ser oriundos de polímeros naturais produzidos por plantas, como celulose e borracha natural, ou sintetizados a partir de materiais naturais como açúcares, dissacarídeos e ácidos graxos [2].

Plásticos são considerados biodegradáveis quando podem ser completamente biodegradados (bioassimilados) pela ação natural de microrganismos como fungos, algas e bactérias. Plásticos compostáveis são aqueles que sofrem biodegradação aeróbia em condições específicas e em tempo-limite estabelecidos de acordo com normas como ASTM D6400, EN13432 e ABNT NBR 15448-1 e 15448-2, assim como aprovado por certificadoras [4].

É possível entender que plásticos biodegradáveis se tornam uma via interessante para aplicações nas quais a biodegradabilidade é desejada, como nos plásticos de uso único. Plásticos de uso único, ou descartáveis, são definidos como objetos de vida útil curta, sendo descartados após sua primeira utilização, como é o exemplo de canudos, embalagens de *fast-food*, talheres, etc. Os plásticos biodegradáveis têm uso em: sacolas para acondicionamento de resíduos orgânicos, filmes agrícolas e embalagens para transporte alimentício.

Os poliésteres são uma classe de polímeros interessante para o desenvolvimento de materiais biodegradáveis. Poliésteres alifáticos como a policaprolactona (PCL) e o poli-beta-hidroxi-butarato (PHB) demonstram ter boa biodegradabilidade devido à suas ligações éster, que são sensíveis à hidrólise. Entretanto, esses poliésteres alifáticos apresentam propriedades mecânicas e térmicas insatisfatórias [7]. Poliésteres aromáticos como o poli(etileno tereftalato) (PET) e o poli(butileno tereftalato) (PBT), por sua vez, apresentam propriedades satisfatórias, mas com alta resistência ao ataque de microrganismos [8]. Co-poliésteres alifático-aromáticos, portanto, podem ser um modo de unir a biodegradabilidade com a resistência mecânica e térmica.

O poli(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) é um dos co-poliésteres alifático-aromáticos mais populares e promissores, sendo obtido através da policondensação de butanodiol, ácido adípico e ácido tereftálico [9]. O PBAT é proveniente de fonte fóssil e apresenta uma boa combinação de propriedades mecânicas, estabilidade térmica e biodegradabilidade. Esse co-poliéster é amplamente conhecido no mercado pelo nome comercial ecoflex® da fabricante alemã BASF.

Outra classe de materiais que se mostra promissora no estudo de polímeros biodegradáveis são os polissacarídeos como o amido. O amido (formado pela amilose e amilopectina) é um polímero natural que se encontra no milho, trigo, arroz, batata, entre outros, sendo biodegradável e de baixo custo. Entretanto, o amido deve ser modificado (plastificado) a fim de ser possível seu processamento como um termoplástico, uma vez que sua temperatura de fusão e de degradação são bem próximas (em torno de 220°C) [10].

O amido pode ser modificado por métodos químicos ou físicos para obtenção do amido termoplástico (TPS). São exemplos de modificação química a esterificação e a acetilação. A modificação física é frequentemente performada através da extrusão com plastificantes como água e glicerol. O papel desses plastificantes é de desestruturar o amido, rompendo as ligações de hidrogênio entre as moléculas [11].

O TPS apresenta algumas limitações como comportamento higroscópico e propriedades mecânicas insatisfatórias, fazendo com que suas aplicações sejam restritas. Uma alternativa para contornar os pontos negativos citados é associar o TPS a algum outro polímero sintético com propriedades mecânicas e reológicas mais satisfatórias, como o PBAT. A produção de blendas TPS/PBAT apresenta vantagens como: melhora da resistência mecânica e à umidade

do TPS; redução do custo da blenda e aumento do teor de carbono renovável, o que é de interesse do setor industrial e comercial [12, 13].

## 2. OBJETIVO

- Produzir blendas biodegradáveis de amido termoplástico (TPS) e ecoflex® (PBAT) em um misturador interno nas proporções: 50% TPS + 50% ecoflex® (LC50); e 30% TPS + 70% ecoflex® (LC30);
- Analisar o comportamento reológico durante o processamento das blendas no misturador;
- Analisar e comparar a estabilidade térmica e comportamento do TPS e ecoflex® isolados e de suas blendas através de análises de TGA e DSC, assim como por medidas de índice de fluidez.

## 3. MÉTODOS E MATERIAIS

Os materiais TPS (Amitroplast® 8945, fabricado pela Agrana Starch) e PBAT (ecoflex® F Blend C1200 fabricado pela BASF) foram doados pelo distribuidor Additiva Produtos Químicos.

Utilizou-se uma câmara de mistura Thermo Scientific Haake Rheomix OS com velocidade constante de 60 rpm, temperatura de 140°C e tempo de residência de 5 minutos para produção das blendas LC50 (50% TPS + 50% ecoflex®) e LC30 (30% TPS + 70% ecoflex®), como mostrado na Tabela 1.

Amostra	TPS (%)	PBAT (%)
TPS	100	-
PBAT	-	100
LC30	30	70
LC50	50	50

Tabela 1: Nomenclatura da composição das amostras avaliadas

As análises termogravimétricas (TGA) foram realizadas em uma balança termogravimétrica modelo Q50, da marca TA Instruments. Foi utilizado atmosfera de nitrogênio (90 mL/min). Amostras de 10 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25°C até 940°C, usando uma taxa de aquecimento de 20°C/min, com isoterma de 1 minuto.

A análise de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foi realizada em um equipamento TA Instruments, modelo Q20. Foi utilizado atmosfera de nitrogênio (50 mL/min). Amostras de 10 mg foram submetidas a uma rampa de aquecimento de 25°C até 150°C, usando uma taxa de aquecimento de 10°C/min, foi realizado um resfriamento até 25°C (resfriamento de 10°C/min) e um segundo aquecimento até 200°C sob a mesma taxa de aquecimento de 10°C/min.

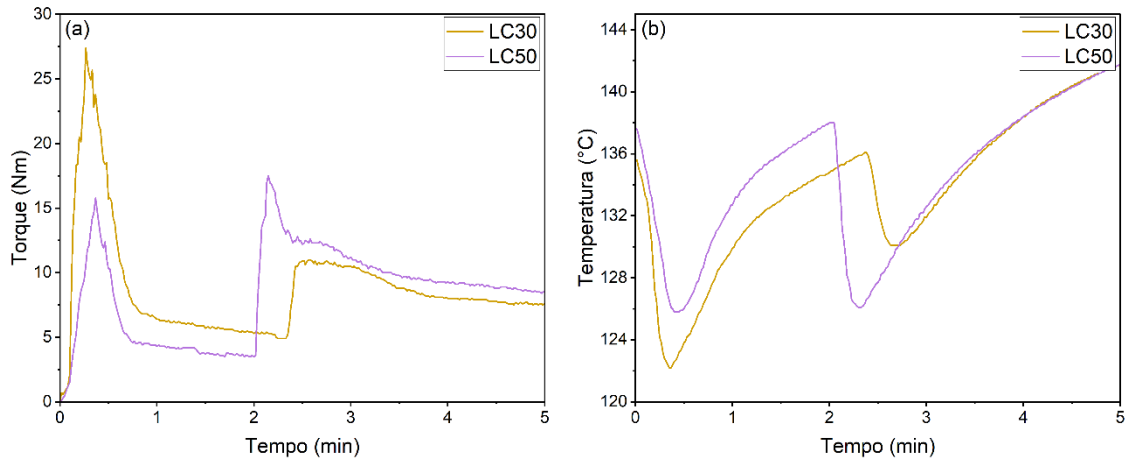
Para medição do índice de fluidez utilizou-se de um plastômetro CEAST Italy MeltFlow Modular Line conforme o método A da norma ASTM D1238. O tempo de residência utilizado foi de 180 segundos. Para o ecoflex®, utilizou as condições mencionadas na ficha técnica pelo fabricante: 190°C e 2,16 kg. Para as blendas LC30 e LC50, se utilizou a mesma temperatura, entretanto foi empregado a carga de 5 kg, uma vez que as amostras não fluíram a 2,16 kg.

## 4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 4.1. Processamento no misturador interno

Os materiais foram introduzidos a seco de forma consecutiva ao misturador para produção das blendas. Primeiramente, o ecoflex® foi inserido, após estabilização do torque o TPS foi adicionado à câmara de mistura. O estudo do comportamento reológico é avaliado

através das curvas obtidas no processo de mistura [14]. A Figura 2(a) mostra as curvas de torque em função do tempo de residência ( $t$ ) e a Figura 2(b) as curvas de temperatura em função do tempo de residência para as blendas LC30 (30% de TPS + 70% de ecoflex®) e LC50 (50% de TPS + 50% de ecoflex®).



Fonte: Do autor (2023).

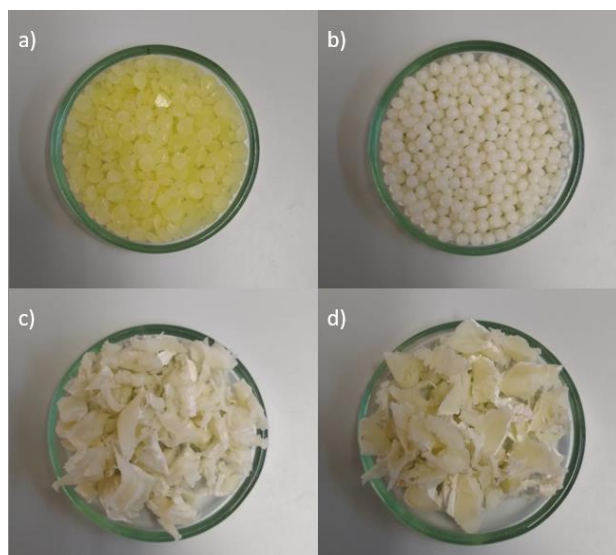
**Figura 2:** Curva de (a) torque versus tempo e (b) temperatura versus tempo para as blendas LC30 e LC50.

No misturador, observou-se que a introdução do material ecoflex® em  $t = 0$  min na câmara provoca aumento de torque (Figura 2a), uma vez que o material está sólido e há uma força requerida do equipamento para misturá-lo e fundi-lo. No tempo próximo a 0,4 min, ocorre uma diminuição no torque, já que a viscosidade está reduzindo após fusão do material e cisalhamento. Como o torque depende da temperatura, essa queda pode ser atribuída a um efeito combinado do aumento de temperatura do fundido e da redução da massa molar da matriz [15].

Em  $t = 0$  min, ocorre uma queda de temperatura (Figura 2b), já que o polímero está a uma temperatura mais baixa do que a do interior da câmara. Posteriormente no tempo próximo a 0,4 min, notou-se um aumento na temperatura, quando o misturador tenta reestabelecer a temperatura definida inicialmente.

A introdução do segundo material (TPS) pode ser observado pela aparição do segundo pico nas curvas de torque da Figura 2(a) próximo a 2 minutos para ambas as blendas ou na queda de temperatura no mesmo tempo na Figura 2(b). A curva de torque após introdução do TPS teve funcionamento análogo ao citado anteriormente para o primeiro material (ecoflex®), com aumento de torque e diminuição da temperatura logo após adição, e então uma queda de torque e aumento de temperatura. Foi observado que após 5 min ambas as blendas atingiram um comportamento estável, portanto o processo de mistura dos materiais se deu por concluído. O torque final para a blenda LC50 foi levemente maior (Figura 2a, em  $t = 5$  min), o que pode ser um indicativo da maior viscosidade desse grupo.

A Figura 3 ilustra o aspecto dos materiais isolados que foram introduzidos no misturador e das blendas LC30 e LC50 obtidas após o processamento. A coloração dos produtos é compatível com o esperado, partindo-se de materiais de cor branco (ecoflex®) e amarelado (TPS).

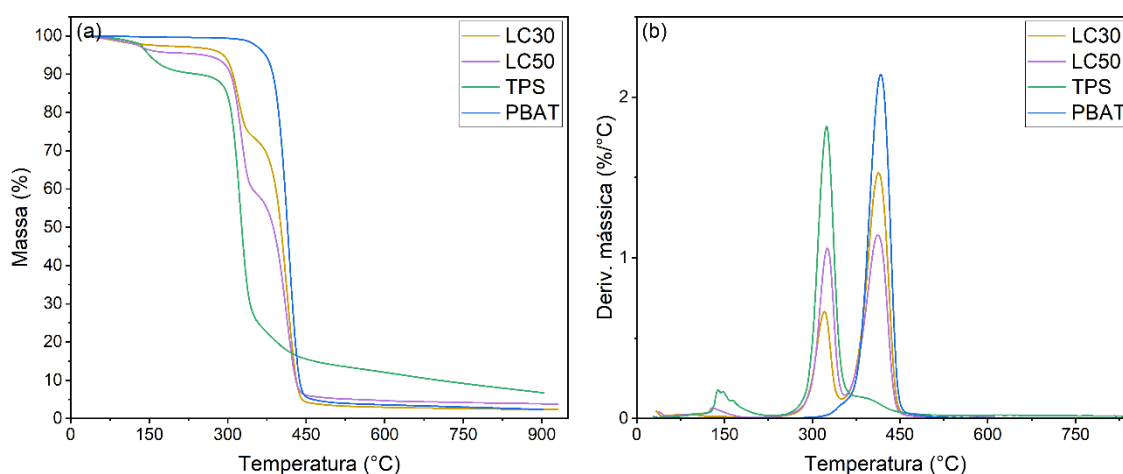


Fonte: Do autor (2023).

**Figura 3: Aspecto dos materiais (a) TPS, (b) ecoflex®, (c) LC30 e (d) LC50.**

#### 4.2. Análises termogravimétricas (TGA)

Na Figura 4 são mostradas as curvas de TG e DTG obtidas da análise termogravimétrica das amostras avaliadas. A Figura 4(a) representa a perda percentual de massa durante o aquecimento da amostra, enquanto a Figura 4(b) reflete a cinética dos eventos de degradação presentes na curva de TG.



Fonte: Do autor (2023).

**Figura 4: Curvas obtidas pela TGA para os materiais TPS, PBAT, LC30 e LC50. (a) curvas de TG e (b) curvas de DTG**

Na análise de TGA do TPS (linha de cor verde), foi visualizado um primeiro evento com início em 125°C e máximo em 139°C, relacionado a eliminação da umidade e outros compostos de baixa massa molar. O segundo evento iniciado em 260°C com máximo em 324°C é referente à decomposição do amido e do glicerol [16].

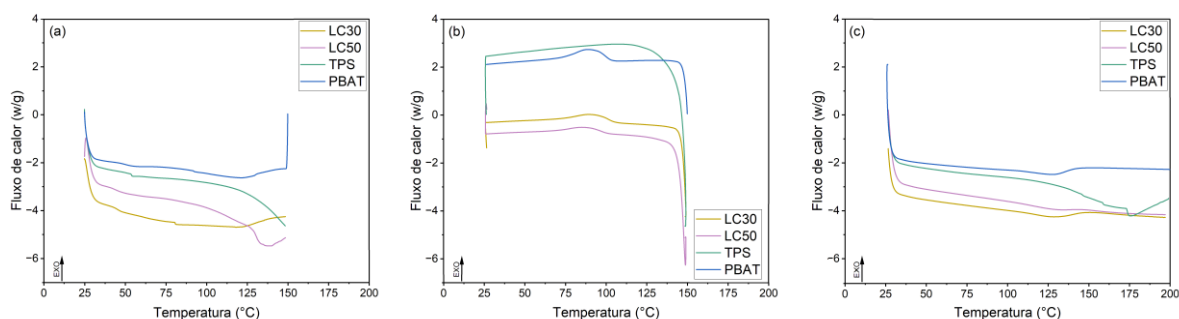
O PBAT (linha de cor azul) por sua vez, apresentou um único pico de perda de massa iniciando em cerca de 350°C com máximo em 417°C, atribuído ao processo de degradação do polímero [17].

A curva de DTG da blenda LC30 (linha amarela) não apresenta com clareza o pico entre 100 - 140°C visualizado no TPS puro referente à perda de umidade e compostos de baixa massa molar, podendo significar que durante o processamento no misturador esses foram majoritariamente eliminados. O segundo evento com início em 260°C e máximo em 320°C relacionado à decomposição do TPS foi visualizado, assim como o terceiro evento que se inicia em 360°C com máximo em 414°C relacionado à degradação do PBAT. É possível observar que o início do processo de degradação foi atrasado em 10°C em comparação ao PBAT puro. Em algumas blendas, a degradação e a temperatura na qual ela ocorre podem ser alteradas, indicando uma resposta coletiva da blenda que só é visualizada quando houver um certo grau de mistura intermolecular. Portanto, para a blenda LC30 houve um aumento na estabilidade térmica do PBAT, entretanto para o TPS o início da degradação se deu na mesma condição [16].

Para a blenda LC50 (linha de cor roxa), o pico iniciando em 120°C com máximo em 130°C relacionado à perda de umidade e compostos de baixa massa molar do TPS se mostra mais pronunciado, podendo inferir-se que o maior teor de TPS nessa blenda não permitiu a eliminação total desses compostos durante o processamento no misturador. O evento seguinte relacionado à decomposição do amido e glicerol iniciou-se novamente a 260°C, com máximo em 326°C. O terceiro evento, relacionado à degradação do PBAT mostrou o mesmo aumento de 10°C em relação ao material puro, com início em 360°C e máximo em 413°C. Portanto, a adição de TPS, seja na proporção de 30% ou de 50% na blenda, resultou em uma melhor estabilidade térmica na matriz de PBAT (ecoflex®) [18].

#### 4.3. Análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC)

Na Figura 5 são mostradas as curvas obtidas através da análise de DSC das amostras. As imagens representam o primeiro aquecimento (Figura 5a), resfriamento (Figura 5b) e segundo aquecimento (Figura 5c).



Fonte: Do autor (2023).

**Figura 5:** Curvas de DSC dos materiais TPS, PBAT, LC30 e LC50 dividida entre (a) primeiro aquecimento, (b) resfriamento e (c) segundo aquecimento.

Nas curvas de DSC para o TPS (linha de cor verde), é possível visualizar o início da formação de um pico endotérmico no primeiro aquecimento em torno de 130 – 140°C (Figura 5a) que indica a evaporação de água ocluída e compostos de baixa massa molar. No primeiro aquecimento da análise de DSC o histórico térmico da amostra é removido e, por esse motivo, o decréscimo do fluxo de calor não é visualizado no segundo aquecimento (Figura 5c).

A análise de DSC do ecoflex® (linha de cor azul) mostrou dois eventos endotérmicos largos indicando duas temperaturas de fusão: a primeira, referente ao segmento butileno adipato (BA) da molécula, próximo a 50°C, e a segunda, referente ao segmento rígido butileno tereftalato (BT), em torno de 120°C. Isso é atribuído à estrutura cristalina do PBAT, que é formada pela cristalização mista das unidades de BT e BA. A primeira temperatura de fusão

(50°C) é relacionada à formação do vértice cristalino contendo principalmente unidades de BA. A segunda temperatura de fusão (120°C) corresponde à fusão dos cristais relacionados a parte mais rígida do PBAT, o BT [19]. A temperatura de cristalização pode ser visualizada no resfriamento, próxima a 90°C [17].

De forma análoga ao TGA para a blenda LC30, o DSC (Figura 5) não apresentou pico endotérmico referente à evaporação de água e compostos de baixa massa molar, indicando que a umidade deve ter sido eliminada durante o processamento no misturador. É possível visualizar os dois picos endotérmicos referentes a temperatura de fusão do segmento BA do ecoflex® (em 50°C) e do segmento BT (em 120°C). A temperatura de cristalização do ecoflex® pode ser visualizada também, durante o resfriamento, a 90°C.

A linha de cor roxa na Figura 5 mostra a análise de DSC para a blenda LC50. O primeiro pico endotérmico referente à fusão da parte flexível do ecoflex® (BA) pode ser visualizada em torno de 50°C. A segunda temperatura de fusão, no entanto, é visualizada mais tarde a 130°C junto da evaporação da água e compostos de baixa massa molar (descritos anteriormente no DSC do TPS puro e no TGA da blenda LC50). O aumento da temperatura de fusão do ecoflex® se dá em razão do TPS, uma vez que o TPS proporciona um efeito de estabilização nas ligações de hidrogênio entre as cadeias poliméricas [20]. A temperatura de cristalização do ecoflex®, por sua vez, aparece a 90°C novamente no resfriamento.

#### ***4.4. Análise do índice de fluidez***

As análises do índice de fluidez foram realizadas para os materiais PBAT, LC30 e LC50. O índice de fluidez (IF) do polímero representa a capacidade de o material fundido escoar sob temperatura e pressão controladas. O IF está diretamente relacionado à massa molecular e à viscosidade do fundido. Quanto maior o IF, menor será a viscosidade e massa molar, ou seja, mais fluído, indicando um comportamento provável do material durante os processos de transformação (extrusão, injeção, etc.) [21].

O PBAT foi ensaiado sob as mesmas condições informadas pelo fabricante na ficha técnica: 190°C e 2,16 kg. Entretanto, as blendas LC30 e LC50, não apresentaram fluidez nessas condições, por isso se adotou uma carga maior (5 kg) enquanto a temperatura do teste foi mantida.

O valor do IF encontrado para o PBAT foi de 17,15 g/10min (190°C e 2,16 kg). A ficha técnica do ecoflex® informa um índice de 2.7 - 4.9 g/10 min nas mesmas condições. A diferença pode se dar por uma série de fatores, dentre elas o diâmetro de abertura da matriz, condições de acondicionamento do material, etc. O valor encontrado experimentalmente nesse trabalho é compatível com outros da literatura [21, 22].

A blenda LC30 apresentou um valor de IF de 28,73 g/10 min. A blenda LC50, por sua vez, apresentou 8,99 g/10 min, uma fluidez menor e, conseqüentemente, viscosidade maior do que a blenda LC30. Essa diferença de viscosidade era esperada, devido a influência do maior teor de TPS na blenda, uma vez que o torque final durante o processamento no misturador para o LC50 era maior do que para a blenda LC30.

## **5. CONCLUSÕES**

Nesse trabalho, foram produzidas blendas biodegradáveis a partir do amido termoplástico (TPS) e do poli-(butileno adipato co-tereftalato) (PBAT) em duas composições diferentes (30% TPS + 70% PBAT; 50% TPS + 50% PBAT). Foram estudadas a estabilidade térmica e o comportamento reológico dos produtos isolados e suas blendas através de análises de torque, TGA, DSC e MFI. Demonstrou-se que a incorporação do TPS ao PBAT (ecoflex®)



nas duas blendas proporcionou melhor estabilidade térmica do PBAT, uma vez que sua decomposição se deu início em 10°C a mais do que para o produto isolado. A blenda LC50 se mostrou promissora para embalagens flexíveis, pois possui valor de índice de fluidez equiparável aos polímeros biodegradáveis comercialmente disponíveis para a mesma aplicação. O TPS se mostra benéfico para formulações biodegradáveis com o PBAT, uma vez que pode promover redução de custo, aumento do teor de carbono renovável e melhoria da estabilidade térmica.

## 6. AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao LAPOL-UFRGS pela disponibilidade de infraestrutura. Ao apoio financeiro da UFRGS. A empresa Aditiva pelo fornecimento das resinas.

## 7. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] P. Chalmin, “The history of plastics: from the Capitol to the Tarpeian Rock”, *Field Actions Science Reports*, Special Issue 19 | 2019, 6-11.
- [2] M. Thielen, “Bioplastics: Basics, Applications, Markets”, *Polymedia Publisher GmbH*, 3a edição, 2020.
- [3] T. Hamaide, R. Deterre, F. Feller, *Environmental Impact of Polymers*, John Wiley & Sons, Inc., 2014.
- [4] J. Jian, Z. Xiangbin, H. Xianbo, “An overview on synthesis, properties and applications of poly(butylene-adipate-co-terephthalate)–PBAT”, *Advanced Industrial and Engineering Polymer Research*, Volume 3, Issue 1, 2020, Pages 19-26, ISSN 2542-5048.
- [5] R. Geyer, J.R. Jambeck, K.L. Law, “Production, use, and fate of all plastics ever made”, *Science Advances* 2017;3(7):1700782.
- [6] UNEP *From Pollution to Solution: A Global Assessment of Marine Litter and Plastic Pollution*, 2021.
- [7] M. Mochizuki, M. Hiram, “Structural effects on the biodegradation of aliphatic polyesters”, *Polym. Adv. Technol.* 8 (4), 1997.
- [8] R.J. Muller, I. Kleeberg, W.D. Deckwer, “Biodegradation of polyesters containing aromatic constituents”, *J. Biotechnol.* 86, 2001.
- [9] M. Okada, “Chemical syntheses of biodegradable polymers”, *Prog. Polym. Sci.* 27 (1), 2002.
- [10] P. Sarazin, G. Li, W.J. Orts, B.D. Favis, “Binary and ternary blends of polylactide, polycaprolactone and thermoplastic starch”, *Polymer*, 49(2), 599–609, 2008.
- [11] X. Z. Tang, S. Alavi, T.J. Herald, “Effects of plasticizers on the structure and properties of starch–claynanocomposite films”, *Carbohydrate Polymers*, 74, 552–558, 2008.
- [12] J. Silva, R. Bretas, A. Lucas, J. Marini, A. Da Silva, J. Santana, F. Pereira, J. Druzian, “Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of blends poly(butylene adipate-co-terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles”, *Polymer Engineering & Science.* 60, 2020.
- [13] J.B. Olivato, M.V.E. Grossmann, F. Yamashita, et al. “Citric acid and maleic anhydride as compatibilizers in starch/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blends by one-step reactive extrusion”, *Carbohydr Polym.* 2012; 87:2614–2618.
- [14] A.A. Nascimento Filho, I.C. Miranda, E.H.C. Ferreira, L.H. Carvalho, E.L. Canedo, “Reometria de torque de nanocompósitos obtidos a partir de blendas ecoflex-amido termoplástico”, 22 CBECIMAT - Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, 2016, Natal, RN. Anais do 22 CBECIMAT, 2016. v. 1. p. 2799-2806.
- [15] T.S. Alves, E.L. Canedo. *Processamento de Polímeros no Misturador Interno de Laboratório*. Workshop CFD/UFCG, Campina Grande, 2015.
- [16] V. Mittal, T. Akhtar, N. Matsko, “Mechanical, Thermal, Rheological and Morphological Properties of Binary and Ternary Blends of PLA, TPS and PCL”, *Macromolecular Materials and Engineering*, 300(4), 423–435, 2015.

- [17] S. Mohanty, S.K. Nayak, “Biodegradable nanocomposites of poly (butylene adipate-co-terephthalate) (PBAT) with organically modified nanoclays”, *International Journal of Plastics Technology*, 14(2), 192–212, 2010.
- [18] J.B.A. Da Silva, R.E.S. Bretas, A.A Lucas, J. Marini, A.B. da Silva, J.S. Santana, J.I. Druzian, “Rheological, mechanical, thermal, and morphological properties of blends poly(butylene adipate-co -terephthalate), thermoplastic starch, and cellulose nanoparticles”. *Polymer Engineering & Science*, 2020.
- [19] P. González Seligra, L. Eloy Moura, L. Famá, J.I. Druzian, S. Goyanes, “Influence of incorporation of starch nanoparticles in PBAT/TPS composite films”, *Polymer International*, 65(8), 938–945, 2016.
- [20] L. Lendvai, A. Apostolov, J. Karger-Kocsis, “Characterization of layered silicate-reinforced blends of thermoplastic starch (TPS) and poly(butylene adipate-co-terephthalate)”, *Carbohydrate Polymers*, 173, 566–572, 2017.
- [21] P. Chaiwutthinan, S. Chuayjuljit, S. Srasomsub, A. Boonmahitthisud, “Composites of poly(lactic acid)/poly(butylene adipate-co- terephthalate) blend with wood fiber and wollastonite: Physical properties, morphology, and biodegradability”, *Journal of Applied Polymer Science*, 2019.
- [22] M. Rzepna, G. Przybytniak, J. Sadło, “Radiation degradation and stability of PBAT: copolymer of aromatic and aliphatic esters”, *Journal of Applied Polymer Science*, 135(37), 46682, 2018.