

**UNIVERSIDADE DE CAXIAS DO SUL  
ÁREA DO CONHECIMENTO DE CIÊNCIAS EXATAS E ENGENHARIAS  
ENGENHARIA QUÍMICA**

**CAROLINA ANTONIAZZI**

**INFLUÊNCIA DO USO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE  
AGENTE RETICULANTE NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
À BASE DE SORO DE LEITE E GELATINA**

**CAXIAS DO SUL**

**2023**

**CAROLINA ANTONIAZZI**

**INFLUÊNCIA DO USO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE  
AGENTE RETICULANTE NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
À BASE DE SORO DE LEITE E GELATINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos necessários para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Profa. Dra. Camila Baldasso

Colaboradora: Me. Joicele Duarte

**CAXIAS DO SUL**

**2023**

**CAROLINA ANTONIAZZI**

**INFLUÊNCIA DO USO DE DIFERENTES CONCENTRAÇÕES DE  
AGENTE RETICULANTE NA PRODUÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS  
À BASE DE SORO DE LEITE E GELATINA**

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado como parte dos requisitos necessários para obtenção da aprovação na disciplina de Trabalho de Conclusão de Curso II, do curso de Engenharia Química da Universidade de Caxias do Sul.

Orientadora: Prof. Dra. Camila Baldasso

Colaboradora: Me. Jocelei Duarte

Aprovado em: 06/07/2023

**Banca Examinadora**

---

Profa. Dra. Camila Baldasso  
Universidade de Caxias do Sul

---

Prof. Dr. Matheus Poletto  
Universidade de Caxias do Sul

---

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

## AGRADECIMENTOS

Agradeço à Deus por cada desafio que me fortaleceu, por cada conquista que me encheu de alegria e pelo amparo espiritual ao longo da minha jornada acadêmica.

Agradeço aos meus pais, Ricardo e Resane, por terem sido exemplo, força e luz em cada passo da minha vida. À minha irmã Nathália, com quem tenho uma relação de muito companheirismo, respeito e amor. Minha admiração eterna por eles que estiveram sempre ao meu lado, me incentivando e apoiando.

Ao meu namorado Heico, pelo suporte e paciência durante os dias de estudo, por ter feito das experiências dele, as minhas também. Obrigada por me incentivar a ser uma pessoa melhor a cada dia e ser o equilíbrio um do outro. Um agradecimento especial à ele, que me fez amar ainda mais a Engenharia Química.

À minha melhor amiga Laís, por ser o significado verdadeiro de amizade, por ter compartilhado com ela os anos de estudo desde a pré-escola. Poder dividir a fase de formandas, compartilhando os anseios, medos e felicidades uma da outra durante a construção de cada TCC, foi muito especial.

A todos os meus colegas da graduação, em especial Laura, Marina, Roberta e Tainara, por compartilharem comigo a vida acadêmica, longas horas de estudo, trabalhos em grupo e conquistas alcançadas.

À Jocelei Duarte, que contribuiu para a minha vivência no laboratório, me ensinando com expertise os processos para que meu TCC se tornasse realidade, me acompanhando em cada passo com zelo e dedicação.

À professora e orientadora Camila Baldasso, pela convivência, pelos ensinamentos e pelas discussões para a formação do meu pensamento crítico e pela dedicação com que conduziu minha orientação, tanto no projeto de pesquisa como no Trabalho de Conclusão de Curso.

Agradeço a todos os professores do Curso de Engenharia Química que me transmitiram conhecimento durante toda a trajetória, constituindo a base para minha vida profissional. Agradeço principalmente por não medirem esforços para proporcionar aulas dinâmicas em tempos de distanciamento social.

Agradeço a todos que de alguma forma contribuíram para que essa conquista se tornasse realidade. Muito obrigada!

*“Fisicamente, habitamos um espaço, mas,  
sentimentalmente, habitamos uma memória.*

*O que a memória ama fica eterno.*

*O passado não reconhece o seu lugar:*

*está sempre presente.”*

**José Saramago, Adélia Prado e Mário Quintana**

## RESUMO

Os materiais poliméricos sintéticos são necessários na estruturação de produtos devido às suas características mecânicas e baixo. No entanto, pode ser derivado do petróleo, fonte não renovável com reservas limitadas, surge assim a necessidade de desenvolvimento de polímeros biodegradáveis obtidos a partir de biomassa. O soro de leite em pó, resíduo da indústria de laticínios, é uma alternativa na substituição de matéria-prima de origem fóssil por conferir ao produto final características flexíveis e ausência de cor e odor. O objetivo deste trabalho é avaliar filmes de diferentes formulações produzidos a base de proteína do soro de leite e gelatina por meio da técnica de *casting*. Os resultados obtidos foram comparados com um polímero sintético à base de PCW utilizado em embalagens de absorvente externo feminino. Para formulação dos filmes produzidos, além do soro de leite em pó e gelatina como matérias-primas principal e secundária, respectivamente, também foi utilizada água destilada (solvente), glicerol (aditivo) e quitosana (aditivo) em quantidades iguais e ácido cítrico (reticulante) em diferentes proporções de 10 %, 20 %, 30 % e 40 % em base mássica. A adição de ácido cítrico resultou no aumento na espessura dos filmes, além do aumento da solubilidade dos filmes com a adição gradual de ácido cítrico. O teste de ângulo de contato revelou que apenas as formulações com maior concentração de ácido cítrico são hidrofílicas. O alongamento da amostra AC20 10 (14,99 %) apresentou resultado mais próximo em relação ao padrão (40,13 %). A análise morfológica mostrou que os filmes produzidos possuem estruturas uniformes e densas, independentemente da composição. Os espectros FTIR dos filmes produzidos revelaram comportamentos semelhantes entre si, com a presença de bandas características do soro de leite apenas na região de *finger print*, sendo que a adição de ácido cítrico ressaltou o aumento do grau de esterificação conforme houve o aumento da concentração de reticulante. Os filmes produzidos apresentaram menor estabilidade térmica em relação ao padrão (-93,65 % de perda de massa), sendo que o aumento da concentração de ácido cítrico resultou na diminuição da perda de massa nos filmes produzidos, entre 74,85 % e 79,81 %. As temperaturas de transição vítrea dos filmes produzidos (entre 19,75 °C a 22,35 °C) foram próximas ao padrão (23,27 °C). A caracterização revelou que os filmes produzidos com 10 % e 20 % (m/m) de ácido cítrico têm potencial para serem utilizados como embalagens de absorventes femininos e os filmes com 30 % e 40 % (m/m) de ácido cítrico foram descartados como opção para essa aplicação, principalmente pelo alto grau de solubilidade apresentado, podendo gerar problemas futuros. O estudo da aplicação proposta para filmes produzidos à base de soro de leite e gelatina são promissores, visto que há pouca literatura referente à aplicação sugerida.

Palavras-chaves: absorvente externo feminino, ácido cítrico, biopolímero, polímero biodegradável.

## ABSTRACT

Synthetic polymeric materials are necessary in the structuring of products due to their mechanical characteristics and low. However, they may be derived from petroleum, a non-renewable source with limited reserves, thus the need arises for the development of biodegradable polymers obtained from biomass. Whey powder, a waste product of the dairy industry, is an alternative in the substitution of raw material of fossil origin by giving the final product flexible characteristics and absence of color and odor. The objective of this work is to evaluate films of different formulations produced based on whey protein and gelatin by casting technique. The results obtained were compared with a synthetic polymer based on PCW used in female external absorbent packaging. For the formulation of the films produced, in addition to whey powder and gelatin as the main and secondary raw materials, respectively, distilled water (solvent), glycerol (additive) and chitosan (additive) were also used in equal amounts and citric acid (crosslinker) in different proportions of 10%, 20%, 30% and 40% on a mass basis. The addition of citric acid resulted in the increase in the thickness of the films in addition to the increase in the solubility of the films with the gradual addition of citric acid. The contact angle test revealed that only the formulations with higher concentration of citric acid are hydrophilic. The elongation of the sample AC20 10 (14.99 %) showed the closest result compared to the standard (40.13 %). The morphological analysis showed that the produced films have uniform and dense structures, regardless of the composition. The FTIR spectra of the films produced revealed similar behaviors, with the presence of characteristic whey bands only in the finger print region, and the addition of citric acid highlighted the increase in the degree of esterification as the crosslinker concentration increased. The films produced showed lower thermal stability compared to the standard (-93.65 % mass loss), and the increase in the concentration of citric acid resulted in a decrease in the mass loss in the films produced, between 74.85 % and 79.81 %. The glass transition temperatures of the films produced (between 19.75 °C and 22.35 °C) were close to the standard (23.27 °C). The characterization revealed that the films produced with 10 % and 20 % (m/m) of citric acid have the potential to be used as packaging for feminine sanitary napkins and the films with 30 % and 40 % (m/m) of citric acid were discarded as an option for this application, mainly due to the high degree of solubility presented, which could generate future problems. The study of the proposed application for films produced based on whey and gelatin is promising, since there is little literature regarding the suggested application.

Keywords: feminine sanitary napkins, citric acid, biopolymer, biodegradable polymer.

## LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Dia da Sobrecarga da Terra de 1971 a 2022 .....	20
Figura 2 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável .....	21
Figura 3 – Definição de biopolímeros segundo a <i>European Bioplastics</i> .....	25
Figura 4 – Carroceria produzida a partir de biopolímero a base de soja.....	26
Figura 5 – Estrutura multicarboxílica do ácido cítrico .....	35
Figura 6 – Formação do anidrido cíclico reativo.....	36
Figura 7 – Embalagem de absorvente externo comercializado no Brasil .....	40
Figura 8 – Embalagem de absorvente externo comercializado na Europa .....	40
Figura 9 – Fluxograma de blocos para preparação do branco .....	47
Figura 10 – Fluxograma de blocos para preparação dos biopolímeros.....	48
Figura 11 – Formação dos filmes biopoliméricos em placas de Petri.....	48
Figura 12 – Filmes biopoliméricos em tratamento térmico .....	49
Figura 13 – Amostras em triplicata para teste de solubilidade em água .....	50
Figura 14 – Amostras dispostas em água para teste de solubilidade .....	51
Figura 15 – Amostras acopladas em stubs .....	53
Figura 16 – Filtrado do teste de solubilidade .....	60
Figura 17 – Micrografia da superfície da amostra com magnificação de 250 X BR10 .....	65
Figura 18 – Micrografia da superfície om magnificação de 250 X da amostra AC10 10 .....	66
Figura 19 – Micrografia da superfície om magnificação de 250 X da amostra AC20 10 .....	66
Figura 20 – Micrografia da superfície om magnificação de 250 X da amostra AC30 10 .....	66
Figura 21 – Micrografia da superfície om magnificação de 250 X da amostra AC40 10 .....	66
Figura 22 – Micrografia da superfície om magnificação de 250 X da amostra padrão .....	67
Figura 23 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra BR10 .....	67
Figura 24 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC10 10 .....	68



Figura 25 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC20 10 .....	68
Figura 26 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC30 10 .....	68
Figura 27 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC40 10 .....	68
Figura 28 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra padrão .....	69
Figura 29 – FTIR do soro de leite em pó .....	70
Figura 30 – FTIR da gelatina .....	71
Figura 31 – FTIR do ácido cítrico .....	72
Figura 32 – FTIR das amostras produzidas a partir de soro de leite e gelatina .....	72
Figura 33 – FTIR do padrão .....	74
Figura 34 – Curvas de TGA e DTG do soro de leite em pó .....	75
Figura 35 – Curvas de TGA e DTG da gelatina .....	76
Figura 36 – Curvas de TGA e DTG do ácido cítrico .....	76
Figura 37 – Curvas de TGA e DTG da amostra BR .....	78
Figura 38 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC10 .....	79
Figura 39 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC20 .....	79
Figura 40 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC30 .....	79
Figura 41 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC40 .....	79
Figura 42 – Curvas de TGA e DTG do padrão .....	80
Figura 43 – Curva de DSC do soro de leite em pó .....	81
Figura 44 – Curva de DSC da gelatina .....	82
Figura 45 – Curva de DSC do ácido cítrico .....	82
Figura 46 – Curva de DSC da amostra BR .....	83
Figura 47 – Curva de DSC da amostra AC10 .....	84
Figura 48 – Curva de DSC da amostra AC20 .....	84
Figura 49 – Curva de DSC da amostra AC30 .....	84
Figura 50 – Curva de DSC da amostra AC40 .....	84
Figura 51 – Curva de DSC da amostra padrão .....	85
Figura 52 – Espectro EDS da amostra BR10 .....	100
Figura 53 – Espectro EDS da amostra AC10 10 .....	100
Figura 54 – Espectro EDS da amostra AC20 10 .....	101

Figura 55 – Espectro EDS da amostra AC30 10 .....	101
Figura 56 – Espectro EDS da amostra AC40 10 .....	101
Figura 57 – Espectro EDS da amostra padrão .....	102
Figura 58 – Curva de DSC completo do soro de leite em pó .....	103
Figura 59 – Curva de DSC completo da gelatina .....	103
Figura 60 – Curva de DSC completo do ácido cítrico .....	104
Figura 61 – Curva de DSC completo da amostra BR .....	104
Figura 62 – Curva de DSC completo da amostra AC10 .....	105
Figura 63 – Curva de DSC completo da amostra AC20 .....	105
Figura 64 – Curva de DSC completo da amostra AC30 .....	105
Figura 65 – Curva de DSC completo da amostra AC40 .....	105
Figura 66 – Curva de DSC completo da amostra padrão .....	106

## LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Produção e reciclagem de polímero no mundo .....	24
Tabela 2 – Aminoácidos que compõem a gelatina .....	29
Tabela 3 – Reagentes utilizados nos experimentos .....	44
Tabela 4 – Nomenclatura e formulação das amostras .....	46
Tabela 5 – Espessura média dos filmes.....	57
Tabela 6 - Teste de solubilidade .....	58
Tabela 7 – pH e condutividade elétrica do filtrado .....	60
Tabela 8 – Ângulo de contato .....	61
Tabela 9 – Resistência à tração e alongamento na ruptura .....	64
Tabela 10 – Leituras termogravimétricas dos reagentes .....	75
Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir da termogravimetria .....	77
Tabela 12 – Temperaturas de transição vítrea dos reagentes .....	81
Tabela 13 – Temperaturas de transição vítrea dos filmes .....	83

## LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

ABRE	Associação Brasileira de Embalagens
ACV	Análise do Ciclo de Vida
BP	<i>British Petroleum</i>
cm	Centímetro (s)
cm <sup>-1</sup>	Centímetro (s) recíproco
DBO	Demanda química de oxigênio
DCP	Polímero compostável degradável
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTG	Termogravimetria derivada
E	Módulo de elasticidade
FDA	<i>Federal Drug Administration</i>
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier
g	Gramma (s)
gha	Hectar (es) global (is)
h	Hora (s)
L	Litro (s)
LAMEM	Laboratório de Membranas e Materiais
kHz	Quilohertz (s)
kg	Quilograma (s)
kN	Quilonewton (s)
kV	Quilovolt (s)
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
mg	Miligramma (s)
Mg.L <sup>-1</sup>	Miligramma por litro
min	Minuto (s)
mL	Mililitro (s)
mL.min <sup>-1</sup>	Mililitro (s) por minuto
mm.min <sup>-1</sup>	Milímetro (s) por minuto
mol.L <sup>-1</sup>	Mol (s) por litro
MPa	Megapascal
m/m	Massa/massa

NaOH	Hidróxido de sódio
nm	Nanômetro (s)
PCW	Lã policristalina
PE	Polietileno
PET	Poli (tereftalato de etileno)
PP	Polipropileno
PS	Poliestireno
PVC	Poli (cloreto de vinila)
P.A.	Pureza de análise / pureza analítica
TGA	Termogravimetria
$T_d$	Temperatura inicial de decomposição (°C)
$T_g$	Temperatura de transição vítrea (°C)
$T_{máx}$	Temperatura máxima de degradação (°C)
WPC	Concentrado da proteína do soro de leite (traduzido do inglês)
WPO	<i>World Packaging Organisation</i> (WPO)
WWF	<i>World Wildlife Fund</i>
°C	Grau (s) Celsius
°C.min <sup>-1</sup>	Grau Celsius por minuto
°	Grau (s)
%	Porcentagem
<	Menor que
>	Maior que
$\epsilon_b$	Alongamento na ruptura
$\sigma_b$	Tensão na ruptura

## SUMÁRIO

<b>1</b>	<b>INTRODUÇÃO</b> .....	<b>17</b>
1.1	OBJETIVO GERAL .....	18
1.2	OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	18
<b>2</b>	<b>REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>19</b>
2.1	O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL .....	19
<b>2.1.1</b>	<b>Objetivos de Desenvolvimento Sustentável</b> .....	<b>21</b>
2.1.1.1	Objetivo 9: Indústria, inovação e infraestrutura .....	21
2.1.1.2	Objetivo 12: Consumo e produção responsáveis .....	22
2.1.1.3	Objetivo 17: Parcerias e meios de implementação .....	22
2.2	RECICLABILIDADE DE POLÍMEROS .....	22
2.2.1	A reciclagem de polímeros no Brasil .....	23
2.3	BIOPOLÍMEROS .....	24
<b>2.3.1</b>	<b>Matérias-primas para a produção de biopolímero</b> .....	<b>27</b>
2.3.3.1	Soro de leite .....	28
2.3.3.2	Gelatina .....	31
<b>2.3.2</b>	<b>Biopolímeros à base de soro de leite e gelatina</b> .....	<b>32</b>
2.4	ADITIVOS .....	34
<b>2.4.1</b>	<b>Glicerol</b> .....	<b>34</b>
<b>2.4.2</b>	<b>Quitosana</b> .....	<b>35</b>
2.5	RETICULANTES .....	35
<b>2.5.1</b>	<b>Ácido cítrico</b> .....	<b>37</b>
2.6	APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS .....	38
<b>2.6.1</b>	<b>Aplicação nas áreas de cosmética e higiene</b> .....	<b>39</b>
<b>2.6.2</b>	<b>Mercado de pesquisa da aplicação proposta</b> .....	<b>41</b>
2.7	BIODEGRADAÇÃO .....	43
<b>3</b>	<b>MATERIAIS E MÉTODOS</b> .....	<b>44</b>
3.1	MATERIAIS .....	44
3.2	METODOLOGIA .....	44
<b>3.2.1</b>	<b>Homogeneização da solução</b> .....	<b>44</b>
<b>3.2.2</b>	<b>Desnaturação de proteínas</b> .....	<b>45</b>
<b>3.2.3</b>	<b>Banho de ultrassom</b> .....	<b>45</b>

<b>3.2.4</b>	<b>Tratamento térmico</b> .....	<b>45</b>
3.3	PREPARO DAS SOLUÇÕES .....	45
<b>3.3.1</b>	<b>Preparo da quitosana</b> .....	<b>46</b>
<b>3.3.2</b>	<b>Preparo da amostra referência</b> .....	<b>47</b>
<b>3.3.3</b>	<b>Preparo dos biopolímeros com adição de ácido cítrico</b> .....	<b>47</b>
3.4	PREPARO DOS FILMES .....	48
3.5	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	49
<b>3.5.1</b>	<b>Propriedades físicas</b> .....	<b>49</b>
3.5.1.1	Espessura .....	50
<b>3.5.2</b>	<b>Propriedades físico-químicas</b> .....	<b>50</b>
3.5.2.1	Solubilidade em água .....	50
3.5.2.2	Ângulo de contato .....	52
<b>3.5.3</b>	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	<b>52</b>
3.5.3.1	Resistência à tração e alongamento na ruptura .....	52
<b>3.5.4</b>	<b>Propriedades morfológicas</b> .....	<b>52</b>
3.5.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	53
<b>3.5.5</b>	<b>Composição química</b> .....	<b>54</b>
3.5.5.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	54
<b>3.5.5.6</b>	<b>Estabilidade térmica</b> .....	<b>54</b>
3.5.6.1	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG) .....	54
3.5.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	55
<b>4</b>	<b>RESULTADOS E DISCUSSÃO</b> .....	<b>56</b>
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES .....	56
<b>4.1.1</b>	<b>Propriedades físicas</b> .....	<b>56</b>
4.1.1.1	Espessura .....	57
<b>4.5.2</b>	<b>Propriedades físico-químicas</b> .....	<b>58</b>
4.1.2.1	Solubilidade em água .....	58
4.1.2.2	Ângulo de contato .....	61
<b>4.1.3</b>	<b>Propriedades mecânicas</b> .....	<b>63</b>
4.1.3.1	Resistência à tração e alongamento na ruptura .....	63
<b>4.1.4</b>	<b>Propriedades morfológicas</b> .....	<b>65</b>

4.1.4.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS) .....	65
<b>4.1.5</b>	<b>Composição química</b> .....	<b>70</b>
4.1.5.1	Espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) .....	70
<b>4.1.6</b>	<b>Estabilidade térmica</b> .....	<b>74</b>
4.1.6.1	Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG) .....	74
4.1.6.2	Calorimetria exploratória diferencial (DSC) .....	81
<b>5</b>	<b>CONSIDERAÇÕES FINAIS</b> .....	<b>87</b>
5.1	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS .....	88
	<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>89</b>
	<b>APÊNDICE A</b> .....	<b>100</b>
	<b>APÊNDICE B</b> .....	<b>103</b>



## 1 INTRODUÇÃO

Os materiais poliméricos representam uma grande parcela na estruturação de produtos utilizados em todas as áreas por apresentar boas características mecânicas e baixo custo, tornando-se imprescindível para a população contemporânea. Franchetti e Marconato (2006) relatam que um levantamento feito a partir do ano de 1940 mostrou que os polímeros mais empregados no cotidiano são o polietileno (PE), polipropileno (PP), poliestireno (PS), poli (tereftalato de etileno) (PET) e poli (cloreto de vinila) (PVC). Esses polímeros possuem alta massa molar média e resistência à água, o que dificulta a ação de microrganismos e enzimas na superfície do material, resultando em uma média de 100 anos para a degradação total.

A pesquisa de novos meios de transformação dos polímeros em um material produzido a partir de uma matéria-prima alternativa ao petróleo é de suma importância, visto que o combustível fóssil é uma fonte não renovável. Segundo um estudo realizado em 2021 pela *British Petroleum* (BP), empresa que investe em energias renováveis há alguns anos, a escassez dessa matéria-prima é prevista, caso não sejam descobertas novas reservas,

Uma alternativa aos polímeros clássicos é a produção de polímeros biodegradáveis que se decompõem naturalmente no meio ambiente e são obtidos a partir de biomassa. Ainda de acordo com Franchetti e Marconato (2006), a degradação de materiais biodegradáveis ocorre pela ação de microrganismos, como fungos, bactérias e algas, que gera dióxido de carbono, água e biomassa.

Segundo Franchetti e Marconato, em 2006 havia um mercado mundial de pesquisa há cerca de 10 anos em relação aos polímeros biodegradáveis, portanto atualmente há mais de 25 anos, mas, apesar de serem benéficos para o meio ambiente, ainda fazem parte de uma fração irrisória no mercado de consumo por possuir um valor agregado elevado e não dispor de um grande número de aplicações, principalmente por possuir flexibilidade limitada em relação ao polímero sintético. No Brasil, a década de 1990 marcou o início do desenvolvimento de tecnologias para a produção de polímeros biodegradáveis desenvolvidos a partir da cana-de-açúcar em biorreatores (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006).

Além da preocupação com a escassez do petróleo, grande atenção também é voltada ao descarte final dos resíduos poliméricos e biopoliméricos no meio ambiente que, na maioria das vezes, não é feita de forma adequada e possui elevado tempo de

degradação. Assim, a propriedade de biodegradabilidade vem sendo estudada para que a degradação destes materiais seja mais rápida, a fim de causar menos impacto no ecossistema.

Bastos (2007) relata que “polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de polímeros naturais ou sintéticos e podem ser produzidos por fontes renováveis ou não renováveis” e um dos principais polímeros biodegradáveis são os poliésteres, que podem ser produzidos de ambas as formas. As principais aplicações dos materiais biodegradáveis são em embalagens descartáveis, mas Paoli (2008) também cita outras utilidades no ramo do agronegócio como “encapsulamento de sementes, liberação controlada de defensivos agrícolas, recobrimento de plantações e contenção de encostas para evitar erosão”.

Neste sentido, o objeto deste trabalho foi a produção de polímeros biodegradáveis produzidos a partir de soro de leite e gelatina como matéria-prima principal e secundária, respectivamente, adicionando diferentes concentrações do reticulante ácido cítrico, visando a utilização do filme produzido em embalagens de absorvente feminino.

## 1.1 OBJETIVO GERAL

Analisar a influência das diferentes concentrações de ácido cítrico (agente reticulante) nas propriedades físicas, físico-químicas, mecânicas, morfológicas e térmicas do polímero biodegradável preparado a partir de soro de leite e gelatina e relacionar possíveis aplicações do reaproveitamento desse subproduto.

## 1.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- a) Analisar a influência da utilização de reticulantes com concentrações de 10 %, 20 %, 30 % e 40 % em relação ao biopolímero sem adição de ácido cítrico e compará-los a um polímero sintético.
- b) Verificar a aplicação do biopolímero em embalagens de absorventes femininos através de análises de caracterização.

## 2 REFERENCIAL TEÓRICO

O capítulo visa abordar os indicadores de reciclagem de polímeros no Brasil e relacionar o desenvolvimento de polímeros biodegradáveis produzidos a partir de matéria orgânica e fontes renováveis com estudo de blendas poliméricas e a influência da utilização de reticulantes para possível aplicação em absorventes femininos descartáveis.

### 2.1 O DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL

O termo de desenvolvimento sustentável surgiu entre os anos 1970 e 1980 e, em 1987, a Comissão Mundial sobre Meio Ambiente e Desenvolvimento publicou, coordenada pela ONU e sob a presidência da ex-Primeira-Ministra da Noruega, Gro Harlem Brundtland, o documento “Nosso Futuro Comum” o qual apresentou a definição de desenvolvimento sustentável: “aquele que atende às necessidades presentes, sem comprometer a possibilidade das gerações futuras de atenderem às suas próprias necessidades” (Ambiente legal, 2016).

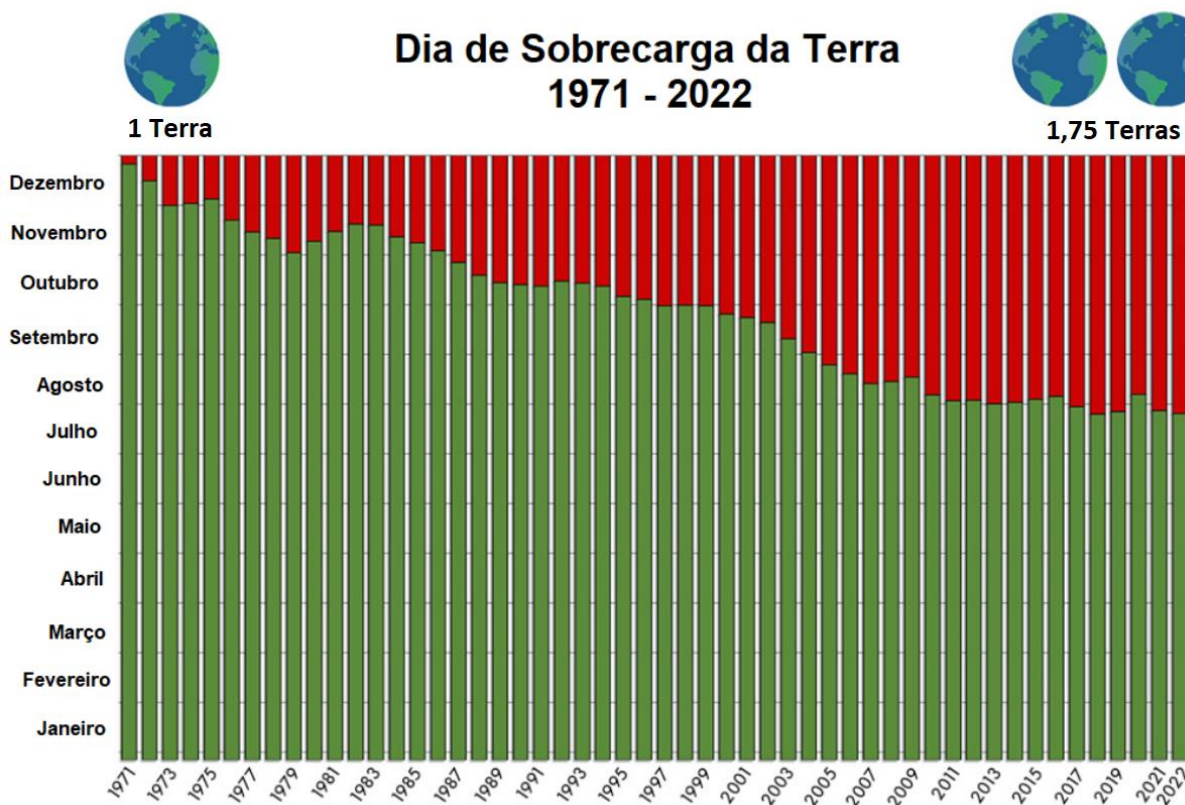
Desde 1971 a organização *Earth Overshoot Day*, dirigida pela *Global Footprint Network*, levanta dados sobre o consumo de recursos ecológicos em um determinado ano e calcula o dia em que esses bens se tornarão insuficientes para suprir a Pegada Ecológica da Terra (*OVERSHOOT DAY*, 2022) que, segundo a WWF (2022), é “uma metodologia de contabilidade ambiental que avalia a pressão do consumo das populações humanas sobre os recursos naturais”, mensurado em hectares globais (gha) para a comparação de padrões de consumo e relacionar com a capacidade ecológica da Terra. Em 2022 o dia de Sobrecarga da Terra foi atingido em 28 de julho e, no Brasil, o marco foi alcançado em 12 de agosto (*OVERSHOOT DAY*, 2022).

Os órgãos “fornecem aos tomadores de decisão um menu de ferramentas para ajudar a economia humana a operar dentro dos limites ecológicos da Terra” e abraçam o movimento *#MoveTheDate* como instrumento para diminuição desta data (*OVERSHOOT DAY*, 2022).

A Figura 1 mostra a diminuição do Dia da Sobrecarga da Terra conforme os meses do ano por meio da porção das barras em verde e a porção da barra em vermelho representa o restante do ano em que são utilizados recursos naturais excedentes da capacidade da Terra. O levantamento de dados iniciou em 1971, onde

a capacidade da Terra ainda supria a necessidade da população e, atualmente, é necessário 1,75 “Terras” para abastecer a Pegada Ecológica.

Figura 1 – Dia da Sobrecarga da Terra de 1971 a 2022



Fonte: *Earth Overshoot Day* apud *National Footprint and Biocapacity Accounts 2022 Edition* (2022).

Com o slogan “A tendência atual não é o nosso destino”, o movimento *#MoveTheDate*, acredita que as gerações da atualidade estão tomando consciência da necessidade do direcionamento de práticas consumistas para linhas mais sustentáveis e aponta cinco áreas-chaves para que ocorra essa mudança a longo prazo (*#MOVETHEDATE*, 2022). Soluções que são acreditadas pela ação são elencadas no site da mobilização e o tema polímeros biodegradáveis é evidenciado nas áreas de natureza, desenvolvimento humano e alimentação por meio da utilização de embalagens sustentáveis.

Com a mesma finalidade, em 2015 a Organização das Nações Unidas (ONU) criou a Agenda 2030, a qual “propõe a ação de governos, instituições, empresas e a sociedade em geral para o enfrentamento dos maiores desafios do mundo contemporâneo” com o envolvimento de 193 países, incluindo o Brasil (TRT4, 2021).

## 2.1.1 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável

A ONU elencou 17 Objetivos de Desenvolvimento Sustentável, representados na Figura 2, para que as metas da Agenda 2030 sejam atingidas (ONU, 2022).

Figura 2 – Objetivos de Desenvolvimento Sustentável



Fonte: ONU (2022).

Afim de auxiliar no alcance dos indicadores estabelecidos pela organização, o trabalho baseia-se em três objetivos elencados pela ONU, os quais são citados nas seções abaixo.

### 2.1.1.1 Objetivo 9: Indústria, inovação e infraestrutura

Tendo como base a estruturação e organização das cidades e indústrias de forma resiliente, inclusiva e sustentável para fomentar a inovação, o item 9.5 é o alicerce para que estudos científicos sejam cada vez mais valorizados, principalmente nos países em desenvolvimento, atribuindo aos governos o incentivo às pesquisas por meio do apoio financeiro para que o número de trabalhadores da área da inovação e tecnologia cresça significativamente (ONU, 2022).

### 2.1.1.2 Objetivo 12: Consumo e produção responsáveis

O objetivo 12 é “assegurar padrões de produção e de consumo sustentáveis” em diversos âmbitos do cotidiano, como desperdício de alimentos, acesso à informação e monitoramento de impactos ambientais e, dentro desse objetivo, destacam-se 3 subitens imprescindíveis (ONU, 2022).

Os subitens 12.4 e 12.5 expressam-se sobre o “[...] manejo ambientalmente saudável dos produtos químicos e todos os resíduos, ao longo de todo o ciclo de vida destes [...]” e “[...] reduzir substancialmente a geração de resíduos por meio da prevenção, redução, reciclagem e reuso”, respectivamente (ONU, 2022). O subitem 12.a visa a transição de um padrão consumista para produções e aquisições mais sustentáveis por meio da ciência e tecnologia (ONU, 2022).

### 2.1.1.3 Objetivo 17: Parcerias e meios de implementação

O apoio de países desenvolvidos sobre países em desenvolvimentos é o embasamento mais forte para que o objetivo 17 seja alcançado. A premissa de “fortalecer os meios de implementação e revitalizar a parceria global para o desenvolvimento sustentável” traz o item 17.7, que exprime a ideia de que os países desenvolvidos devem compartilhar suas práticas ambientalmente corretas para que as técnicas sejam expandidas para países em desenvolvimento (ONU, 2022).

## 2.2 RECICLABILIDADE DE POLÍMEROS

O guia Design de embalagem para reciclagem: recomendação global para o design de embalagens circulares (2023), desenvolvido pela Universidade de Ciências Aplicadas FH Campus Viena em parceria com a *Circular Analytics TK GmbH* e com tradução da Associação Brasileira de Embalagens (ABRE) e a *World Packaging Organisation* (WPO) tem como objetivo impulsionar o conhecimento aprofundado sobre o tema, embasando orientações necessárias para empresas do ramo e expandindo a transição da economia linear para a economia circular.

Segundo o guia, a expressão “reciclagem de materiais” engloba dois termos que concretizam a reciclabilidade. O primeiro termo é a reciclagem mecânica ou material e ocorre quando há um processo de tratamento mecânico com preservação

da estrutura química básica do polímero, o qual é submetido a uma intensa remoção de impurezas, posterior trituração e recomposição. Em contrapartida, para compostos de baixa massa molar, a reciclagem química, terciária, de matéria-prima ou avançada degrada quimicamente o composto, o qual é posteriormente purificado e novamente polimerizado.

Ainda segundo o guia, a classificação clara do material é o processo imprescindível para a reciclagem de polímeros, a qual pode ser realizada por meio das tecnologias abaixo, além de processos adicionais, quando necessário:

- a) Seleção magnética: separar componentes magnéticos de metais ferrosos.
- b) Corrente de Eddy: separar metais condutores e alumínio.
- c) Espectroscopia de infravermelho-próximo: determinar a composição do material.
- d) Flotação: separar polímeros baseado na densidade de cada tipo de polímero.

Para o desenvolvimento de uma embalagem com alto grau de reciclagem, é indicado que os materiais combinados sejam de fácil separação mecânica e transparentes, utilizando a menor quantidade possível de aditivos, evitando principalmente os aditivos que modifiquem a densidade do polímero, entre outras recomendações (*UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES FH CAMPUS WIEN; CIRCULAR ANALYTICS TK GMBH, 2023*).

### 2.2.1 A reciclagem de polímeros no Brasil

De acordo com uma pesquisa desenvolvida pelo Banco Mundial em 2019, o Brasil é o 4º maior produtor de resíduos poliméricos do mundo. Apesar disso, um estudo realizado pela *World Wildlife Fund (WWF)* com base nos dados do documento *What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050* mostra que, em 2019 no Brasil, apenas 1,28 por cento (%) desses resíduos são reinseridos na cadeia de produção secundária.

Em contrapartida, os primeiros países do ranking de maiores produtores de resíduos polímeros em 2019, Estados Unidos, China e Índia, têm um percentual de reciclagem desse resíduo de 34,60 %, 21,92 % e 37,94 %, respectivamente, conforme a Tabela 1, o que representa uma reciclagem de 8 % a 169 % maior que no Brasil (WWF, 2019).

Tabela 1 – Produção e reciclagem de polímeros no mundo em 2019

País	Total de resíduo polimérico gerado (t)	Total incinerado (t)	Total reciclado (t)	Relação produção e reciclagem (%)
Estados Unidos	70.782.577	9.060.170	24.490.772	34,6
China	54.740.659	11.988.226	12.000.331	21,92
Índia	19.311.663	14.544	1.105.677	5,73
<b>Brasil</b>	<b>11.355.220</b>	<b>0</b>	<b>145.043</b>	<b>1,28</b>
Indonésia	9.885.081	0	362.070	3,66
Rússia	8.948.132	0	320.088	3,58
Alemanha	8.286.827	4.876.027	3.143.700	37,94
Reino Unido	7.994.284	2.620.394	2.513.856	31,45
Japão	7.146.514	6.642.428	405.834	5,68
Canadá	6.696.763	207.354	1.243.139	21,25

Fonte: WWF apud Banco Mundial (*What a Waste 2.0: A Global Snapshot of Solid Waste Management to 2050*) (2019).

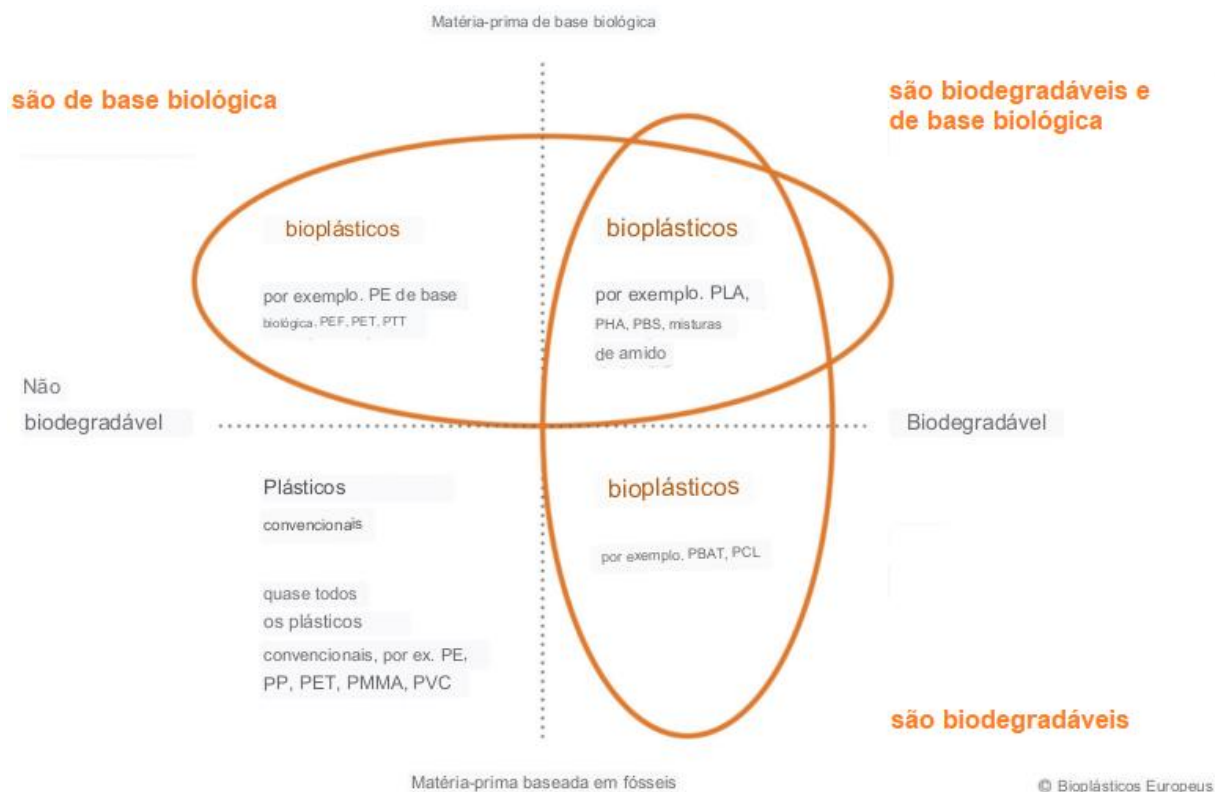
O baixo percentual de reciclagem no Brasil ocorre por diversos fatores, podendo ser citado o descarte incorreto dentro das moradias brasileiras, materiais contaminados com produtos químicos, mistura com materiais de diferentes origens e resíduos de baixo valor agregado. Segundo a WWF (2019), isso faz com que, em média, 7,7 milhões de toneladas de polímeros sejam destinados para aterros e 2,4 milhões de toneladas sejam descartados de forma irregular.

### 2.3 BIOPOLÍMEROS

Segundo a *European Bioplastics* “um material plástico é definido como bioplástico se for de base biológica, biodegradável ou apresentar ambas as propriedades” e englobam uma gama de materiais com diferentes propriedades e aplicações. Os biopolímeros de base biológica possuem matéria-prima derivada parcialmente de biomassa, enquanto os biopolímeros com característica biodegradável têm seus materiais convertidos em elementos naturais através de microrganismos presentes no meio ambiente, sendo dependente de condições climáticas. A Figura 3 ilustra a definição citada acima.



Figura 3 – Definição de bioplásticos segundo a *European Bioplastics*



Fonte: adaptado de *European Bioplastics* (2023).

Esse tipo de material está cada vez mais impulsionando a evolução dos polímeros, tendo duas grandes vantagens: “economizam recursos fósseis ao usar biomassa que se regenera (anualmente) e fornecem o potencial único de neutralidade de carbono”, relata a *European Bioplastics* (2023).

Estudos apontam que a quimurgia, área da química aplicada que utiliza matéria-prima oriunda de produtos agrícolas para transformação, tem seu início datado em meados dos anos 1940 (KAPLAN, 2013). Henry Ford foi um dos maiores apoiadores do movimento, tendo produzido um protótipo de carroceria constituído inteiramente de polímero produzido a partir de soja, que pode ser visualizado na Figura 4, para demonstrar a possibilidade do desenvolvimento de novos produtos feitos a partir de matéria orgânica para impulsionar a economia, principalmente do agronegócio (KAPLAN, 2013).

Figura 4 – Carroceria produzida a partir de biopolímero a base de soja



Fonte: *Biopolymers from Renewable Resources* (2013).

Apesar disso, a proposta de Ford para produção em massa de buzinas, manivelas de janela e botões de mudança de marcha (KAPLAN, 2013) foi interrompida com o início da Segunda Guerra Mundial. Desta forma, os polímeros sintéticos, que já estavam em produção desde o início do século XX, continuaram ganhando cada vez mais espaço nas indústrias por possuir baixo custo, versatilidade e resistência à degradação (BASTOS, 2007).

Com uma produção estimada de 180 milhões de toneladas por ano, os polímeros são importantes para a sociedade moderna, estando inseridos em todos os segmentos da economia. A principal fonte para a produção desse material é o petróleo, que vem sofrendo grandes oscilações em seu valor de mercado, principalmente em virtude de conflitos geopolíticos no Oriente Médio, principal região produtora desta matéria-prima (BORSCHIVER; ALMEIDA; ROITMAN, 2008).

Bastos (2007) relata que depois da hegemonia das petroquímicas, rotas alternativas de produção química estão retornando ao cerne de pesquisas científicas, dado o aumento do custo de produção de polímeros produzidos a partir de matéria-prima não renovável, atrelado à crescente preocupação com índices de poluição ambiental, trouxe a concepção de polímeros “verdes” e biopolímeros.

Polímeros denominados “verdes” são muito semelhantes àqueles de origem petroquímica por possuírem as mesmas propriedades e serem polimerizados da

mesma maneira que polímeros sintéticos, porém produzidos a partir de matérias-primas renováveis (BASTOS, 2007).

Por sua vez, segundo Borschiver, Almeida e Roitman (2008), biopolímeros “podem ser definidos como qualquer polímero (proteína, ácido nucléico, polissacarídeo) produzido por um organismo vivo”, possuindo composições de monômeros, estrutura macromolecular e propriedades físicas diferentes dos produzidos sinteticamente (BASTOS, 2007) e classificados estruturalmente como polissacarídeos, poliésteres ou poliamidas (MEDEIROS; LIMA, 2020).

Os novos processos estão inseridos nas indústrias alcoolquímica, sucroquímica e oleoquímica, que utilizam matéria-prima natural, de origem vegetal ou animal, para a fabricação de produtos acabados (BASTOS, 2007). Ilyas e Sapuan (2020) relatam que no mercado europeu “cerca de oito milhões de toneladas de biopolímeros de amido estão sendo produzidos anualmente, geralmente a partir de trigo, batata e milho” os quais são majoritariamente empregados no ramo alimentício e cerca de 45 % da produção estão inseridos nas demais áreas.

Apesar disso, limitações técnicas dos biopolímeros dificultam sua processabilidade, fazendo com que o estudo de blendas, compósitos e nanocompósitos sejam imprescindíveis para aprimorar as características de resistência térmica, propriedades mecânicas e propriedades reológicas (MEDEIROS; LIMA, 2020).

### **2.3.1 Matérias-primas para a produção de biopolímeros**

Pelo fato de o Brasil possuir uma fauna e flora abundante, o país se torna um grande potencial para pesquisa avançada de polímeros. Nesse contexto, pode-se destacar o Projeto Fênix Amazônico – Renascendo das Cinzas da Destruição, desenvolvido na Amazônia, que contribui para a área de pesquisa de compósitos poliméricos de fibras vegetais naturais de madeira com termopolímeros, por meio da silvicultura de ciclo curto (MARINELLI *et al.*, 2008, *apud* FARIAS *et al.*, 2016).

Fontes de carbono renováveis são a matéria-prima para a manufatura dos biopolímeros e, segundo Medeiros e Lima (2020), são geralmente “carboidratos derivados de plantios comerciais de larga escala como cana-de-açúcar, milho, batata, trigo e beterraba; ou um óleo vegetal extraído de soja, girassol, palma ou outra planta oleaginosa”.

De acordo com Ilyas e Sapuan (2020), a escolha da matéria prima depende das características que cada variável oferece, como “resistência à tração, rigidez, alongamento na ruptura, [...], estabilidade térmica, comportamento dinâmico e de longo prazo de um compósito, bem como custos de processamento”. Dentro deste contexto sobre matérias-primas naturais e com potencial para a produção de polímeros biodegradáveis, o soro de leite e a gelatina são alternativas que serão avaliadas neste trabalho.

### 2.3.3.1 Soro de leite

O soro de leite é um efluente industrial gerado em grande escala provindo da fabricação de laticínios, sobretudo do queijo, que apresenta alto potencial de poluição, se não for devidamente tratado (MURARI *et al.*, 2013). Jesus (2020) relata que sua formação provém da “precipitação da gordura e das caseínas do leite durante a fabricação de queijo, sendo considerado uma fonte de proteínas” sendo gerado, em média, 0,9 litros (L) de soro para cada litro de leite utilizado na produção de queijos, é considerado o principal subproduto da indústria de laticínios.

Por possuir alta carga orgânica, o soro de leite é um poluidor com alto potencial de contaminação, visto que a cada tonelada de soro rejeitado sem tratamento adequado é o equivalente ao que 470 pessoas poluem por dia. Além disso, dependendo do tipo de queijo e do processo utilizado para sua produção, o soro possui demanda química de oxigênio (DBO) entre 50.000 a 80.000 mg/L, apresentando um valor 100 vezes mais elevado que o esgoto doméstico (MURARI *et al.*, 2013), tornando seu descarte inadequado na água é comprometedor para animais que necessitam das fontes receptoras desse efluente, também podendo “causar a eutrofização de rios e lagos e dificultar o tratamento da água para o abastecimento público” (MATOS, 2005, *apud* MURARI *et al.*, 2013; FARIA, RODRIGUES, BORGES, 2004).

Em contrapartida, o efluente possui características desejáveis e alta qualidade nutricional, sendo uma importante fonte de proteínas, lactose, minerais e vitaminas, o que pode o tornar matéria-prima para a elaboração de novos produtos (JESUS, 2020). Revillion *et al.* (2000, *apud* MURARI *et al.*, 2013) aponta que a formulação do soro de leite se altera com a qualidade e com o tipo de queijo produzido e relata que, em base mássica, “é composto por aproximadamente 4,5% de lactose, 0,6-0,8% de proteína,

0,03-0,01% de gordura, 0,5-0,8% de minerais, principalmente, cloreto de sódio, além de fosfato e cálcio e 0,2-0,8% de ácido láctico”.

Associando ao fato desse efluente ter um custo relativamente baixo, o soro de leite pode ser reinserido na cadeia econômica nas áreas de farmácia, cosmética, biotecnológica e alimentícia (BALDASSO, 2011). No caso deste trabalho, pretende-se utilizar esse material como matriz para a produção de polímeros naturais biodegradáveis.

### 2.3.3.2 Gelatina

Por apresentar alta capacidade de biodegradabilidade e ser gerada em abundância nos processos produtivos, a gelatina se tornou bastante visível entre pesquisadores. Produzidas a partir da desnaturação do colágeno (SARBON; BADI; HOWELL, 2015), as gelatinas são compostas de combinações de proteínas de alta massa molar e, segundo Cristiano (2009) “a quantidade de cada tipo de aminoácido encontrado na gelatina é variável, pois depende da matéria-prima e dos processos utilizados para sua obtenção”.

As gelatinas são divididas em dois grupos: tipo A e tipo B. O primeiro tipo provém do colágeno de osso e couro de porco com menos de seis meses de vida, exposto a um pré-tratamento em meio ácido. O segundo tipo provém de osso e couro bovino de idade mais avançada, requerendo um pré-tratamento em meio alcalino (CRISTIANO, 2009). Há também a gelatina originada de peixes, que é elencada em uma terceira gama por possuir ponto de fusão e temperatura de gelatinização baixas e viscosidade da solução alta (LEUENBERGER, 1991). A Tabela 2 expressa o número de resíduos de aminoácidos em base a 100 resíduos totais que compõem cada tipo de gelatina.

Tabela 2 – Aminoácidos que compõem a gelatina  
(continua)

<b>Aminoácido</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo B</b>
Lisina	2,7	2,8
Histidina	0,4	0,4
Arginina	4,9	4,8
Ácido aspártico	4,5	4,6
Treosina	1,8	1,8
Serina	3,5	3,3
Ácido glutâmico	7,3	7,2

(continuação)

<b>Aminoácido</b>	<b>Tipo A</b>	<b>Tipo B</b>
Prolina	13,2	12,4
Glicinina	33	33,5
Alanina	11,2	11,7
Cisteína	0	0
Valina	2,6	2,2
Metionina	0,4	0,4
Isoleucina	1	1,1
Leucina	2,4	2,4
Tirosina	0,3	0,1
Fenilalanina	1,4	1,4
Triptofano	0	0
Hidroxi prolina	9,1	9,3
Hidroxisilina	0,6	0,4

Fonte: Cristiano (2009).

Visualmente, as gelatinas não possuem coloração ou são ligeiramente amareladas, o que lhes confere a transparência, são frágeis, inodoras, solúveis em água quente, glicerol e ácido acético e insolúveis em solventes orgânicos. Além disso, ela também é considerada um biopolímero por possuir características de tal (BUDAVARI, 1996).

As gelatinas são utilizadas para a estabilização de produtos lácteos (SARBON; BADII; HOWELL, 2015), clarificação de bebidas, agente espessante em iogurtes, cápsulas de suplementos vitamínicos e medicamentos, filmes comestíveis para confeitos, estabilizantes de alimentos, entre outros (CRISTIANO, 2009).

### **2.3.2 Biopolímeros à base de soro de leite e gelatina**

Com a finalidade de potencializar propriedades físicas e mecânicas, blendas poliméricas são desenvolvidas por meio da mistura de dois ou mais polímeros onde há o predomínio de interações físicas, assim, quando há a compatibilidade dos compostos orgânicos, é possível formar um filme biopolimérico com propriedades específicas por meio da combinação das características desses componentes (CANEVAROLO, 2015).

A hibridização de polímeros sintéticos com polissacarídeos vem sendo exponencialmente estudada, tendo como foco a biodegradação dessas misturas, que possuem vida útil controlada. Apesar disso, pelo fato de os polissacarídeos se

dissolverem com facilidade em água, essas blendas não apresentam propriedades mecânicas estáveis (SHI *et al.*, 2008). Para impedir que essa adversidade torne a aplicação dessas misturas compactas, Shi *et al.* (2008) relatam que “um método eficaz para superar esse problema é misturá-los com redes de gel de polímero sintetizado para formar hidrogéis”.

O soro de leite apresenta características desejáveis, como a formação de películas e barreiras ao oxigênio, mas, por outro lado, contém propriedades que não são interessantes para a produção de biopolímeros, tais como permeabilidade ao vapor de água e hidrofiliçidade. Silva *et al.* (2016) relata que as proteínas presentes no soro de leite são anfílicas, o que lhes permite a interação com diferentes espécies de moléculas e a consequente modificação de suas propriedades funcionais através da combinação com outras moléculas como, por exemplo, polissacarídeos.

Em muitos casos, a fusão de biopolímeros acarreta na separação de fases de dois tipos, associativa ou segregativa, onde cada polímero utilizado é enriquecido em uma fase, mas esgotado em outra (PAN *et al.*, 2015). No caso associativo, a primeira fase é potencializada com os polímeros e a segunda com o solvente. Já no caso segregativo, cada biopolímero é encarregado de potencializar uma das fases (SARBON; BADII; HOWELL, 2015).

Pan *et al.* (2015) relatam que o desempenho de um material combinado não depende apenas das propriedades dos biopolímeros, mas também da formulação com concentrações adequadas de cada matéria-prima. Concentrações muito elevadas de macromoléculas biológicas apresentam separações macroscópicas, resultando em alta tensão superficial e pouca adesão entre as fases. Concentrações baixas melhoram propriedades plastificantes, mas não melhoram as estruturas das macromoléculas.

Em contrapartida, quando utilizada como blenda polimérica, a gelatina possui atributos que lhe conferem a formação de barreiras de gases quando submetida a baixa umidade relativa e viscoelasticidade e, em razão disso, a influência da gelatina em outros polímeros se mostra propícia ao aperfeiçoamento das propriedades mecânicas dos filmes poliméricos (JIANG *et al.*, 2010).

Jiang *et al.* (2010) relata que a combinação de biopolímeros para formação de blendas poliméricas estão relacionadas à natureza das matérias-primas e seu processo de síntese, logo, o material formado a partir da união dessas duas matérias-primas é potencializado com a combinação das qualidades dessas

proteínas. A hibridização de biopolímeros entre soro de leite e gelatina é classificada como géis mistos binários proteína-proteína e é observada a separação de fases segregativa (WALKENSTRÖM; HERMANSSON, 1994).

## 2.4 ADITIVOS

Segundo o guia Design de embalagem para reciclagem: recomendação global para o design de embalagens circulares, substâncias adicionadas em pequenas quantidades a produtos com a finalidade de melhora ou alcance de uma propriedade específica são definidas como aditivo, que pode ser classificado como plastificante, corante e estabilizante. O guia ainda afirma que, para os polímeros, a incorporação do aditivo acontece durante a fase de composição do produto. Além disso, os aditivos são adicionados nas formulações em pequenos teores, em geral, até 1 % m/m.

Pelo fato de os filmes possuírem diversas interações de grupos funcionais, o que lhes confere a característica de fragilidade, os aditivos se tornam imprescindíveis para a formulação de biopolímeros produzidos a partir do soro de leite (JESUS, 2020).

Para possibilitar o uso desses biopolímeros em escala industrial, a incorporação de aditivos para a redução das forças de ligações dissulfureto, ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas e forças eletrostáticas é imprescindível para o aumento da flexibilidade da cadeia polimérica da maioria dos materiais (SCHMID, 2013). Orliac *et al.* (2013) afirma que a composição, o tamanho, a forma e a estrutura do aditivo plastificante atua diretamente na manipulação da estrutura da película.

Biopolímeros possuem a característica de rápida degradação se comparados com polímeros sintéticos, o que também torna necessária a adição de suplementos que auxiliem no aumento da sua vida útil por meio de agentes antimicrobianos. Como exemplo desses aditivos Jesus (2020) cita os ácidos orgânicos, enzimas, fungicidas e compostos naturais.

As Seções 3.4.1 e .3.4.2 detalham características do glicerol e da quitosana, aditivos usados na formulação do biopolímero.

### 2.4.1 Glicerol

O glicerol é identificado como um polifenol com característica plastificante (JIUGAO; NING; XIAOFEI, 2005) e a adição desse tipo de aditivo confere a diminuição



da temperatura de transição vítrea e proporciona maior flexibilidade ao biopolímero (SHI *et al.*, 2008).

O glicerol é um plastificante muito utilizado em filmes à base de gelatina por lhes atribuir maleabilidade e melhorar outras propriedades. Nos filmes produzidos a partir de soro de leite, o glicerol também se mostrou favorável à sua utilização por auxiliar nos efeitos plastificantes (JESUS, 2020). Além disso, Jesus (2020) também cita que, em materiais hidrofílicos, os quais tem suas propriedades mecânicas e térmicas dependentes do teor de água, o glicerol colabora para o aumento da absorção da água no filme.

#### **2.4.2 Quitosana**

Tendo como matéria-prima a quitina, a quitosana também é um polímero que favorece a formação de películas e possui efeito antimicrobiano, auxiliando no aumento de vida de prateleira do biopolímero (JESUS, 2020). A incorporação deste aditivo deve ser feita na sua forma de líquida, uma vez que a dissolução da quitosana sólida em meio ácido interfere na formação e propriedades dos filmes.

A quitosana também possui grande destaque por conter sítios reativos multifuncionais para modificações químicas. Apesar desta característica ser uma vantagem ou um problema, dependendo da situação, o aditivo ainda assim é de notável interesse entre pesquisadores de áreas como biotecnologia, biomedicina e farmacêutica (LARANJEIRA; FÁVERE, 2009 *apud* GONSALVES *et al.*, 2011).

#### **2.5 RETICULANTES**

A modificação de polímeros e biopolímeros é de grande interesse da área comercial para a obtenção de novos materiais, logo a pesquisa científica busca meios de reorganização das estruturas poliméricas para a melhora de características. Oliveira *et al.* (2009) relata que essas modificações podem ocorrer por meio da adição de um agente reticulante ou de um segundo polímero.

Segundo Berger *et al.* (2011 *apud* GONSALVES *et al.*, 2004), a técnica de reticulação é também denominada reação de entrecruzamento, a qual modifica quimicamente as cadeias poliméricas para sua própria junção ou combinação com

outros polímeros, o que torna a nova composição híbrida. Em outro artigo, Berger *et al.* (2004 *apud* JÚNIOR E MANSUR, 2007) também definem os reticulantes como:

Moléculas de peso molecular muito menor que o peso molecular da cadeia principal entre duas ligações cruzadas consecutivas além de apresentar no mínimo dois grupos funcionais reativos que permitam a formação de ponte entre cadeias poliméricas.

A reticulação acontece por meio de processos químicos, físicos ou enzimáticos. O processo químico ocorre pela associação da matriz polimérica com agentes reticulantes, como glutaraldeído, gliceraldeído, formaldeído e o glioxal, onde é importante ressaltar o cuidado com o grau de toxicidade do agente escolhido. Tratamentos físicos podem ocorrer por meio da ação da temperatura com, por exemplo, irradiação UV. O processo enzimático utiliza enzimas que auxiliam na reticulação do composto polimérico, podendo ser citada a transglutaminase como exemplo. Além disso, o processo pode ocorrer com combinações de processos quando, por exemplo, proteínas ficam expostas ao calor, que é um processo físico, ocasionando a quebra de ligações e a desnaturação da própria proteína (CRISTIANO, 2009).

A alta hidrossolubilidade é uma característica dos biopolímeros que pode acarretar desvantagens, uma vez que esse atributo aumenta a velocidade de degradação do material, muitas vezes limitando suas aplicabilidades. Assim, o processo de reticulação auxilia na formação das ligações cruzadas, o que torna o polímero menos solúvel em água (BANEGAS, 2008), além de alterar características como estabilidade química e térmica, rigidez estrutural, permeabilidade, cor, eficiência em quelação e capacidade de imobilização proteica e celular. Esse processo pode ter influência de propriedades físico-químicas do reticulante ou das circunstâncias reacionais aplicadas.

Para a escolha os agentes reticulantes leva-se em consideração o emprego do produto final para se atentar às propriedades que o agente dispõe. Como exemplos de agentes reticulantes, Shi *et al.* (2008) cita o glutaraldeído, o ácido bórico e a epícloridrina, que possuem aplicações limitadas por gerarem uma matriz reticulada que apresente toxicidade. Dentro desse contexto, pesquisas citam o ácido cítrico como objeto de estudo para melhorar as propriedades mecânicas dos biopolímeros potencializados com esse reticulante, além de ser renovável, biodegradável e atóxica

(OLSSON *et al.*, 2013; SHI *et al.*, 2008; YANG, WEBB, AMEER, 2004; YU, WANG, MA, 2005).

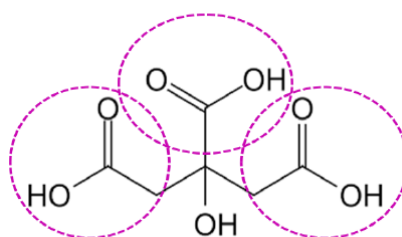
### 2.5.1 Ácido Cítrico

O ácido cítrico, ou ácido 2-hidróxi-1,2,3-propano-tricarboxílico pela nomenclatura sistemática da IUPAC, possui procedência natural, sendo encontrado em frutas cítricas como limão e lima, comumente utilizado na formulação de sucos e refrigerantes (OLSSON *et al.*, 2013), além de ser constituinte da bioquímica básica de quase todas as formas de vida da Terra. A produção comercial em síntese química ocorre por meio da fermentação microbiana de *Aspergillus niger*, sendo esta a principal fonte de obtenção do reticulante em todo o mundo, por apresentar os melhores resultados de fermentação durante a produção do aditivo (DABOVE, 2013).

Em virtude da sua estrutura, o ácido cítrico exerce o papel de intermediário na ligação cruzada por meio da inserção de ligações covalentes que fortalecem as ligações intermoleculares e melhoram propriedades (YU; WANG; MA, 2005). Shi *et al.* (2008) também comenta sobre essa característica, citando a inserção de ligações covalentes para completar as ligações de hidrogênio intermoleculares já existentes.

Esse agente reticulante possui cadeia química propícia para a formação de ésteres (YANG; WEBB; AMEER, 2004). Esse processo acontece por meio da esterificação de Fischer ou por um mecanismo com formação de um anidrido altamente reativo. A esterificação de Fischer acontece tanto em meio básico quanto ácido e é uma reação que acontece entre os grupos carboxílicos do reticulante e grupos hidroxilas existentes nos polímeros. Nesse método, os grupos de carboxílicos são protonados e atacados pelo grupo hidroxila, formando o éster como produto principal e uma molécula de água como subproduto. A Figura 5 destaca a estrutura multicarboxílica do ácido cítrico (SILVA, 2016).

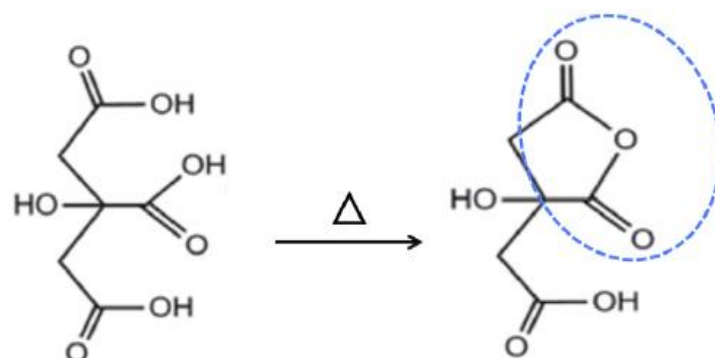
Figura 5 – Estrutura multicarboxílica do ácido cítrico



Fonte: Silva (2016).

O segundo meio de formação dos ésteres se dá pelo aquecimento do ácido cítrico e consequente formação de um anidrido cíclico reativo, o qual possui fácil interação com os grupos hidroxilas presentes nos polímeros (SILVA, 2016). A Figura 6 esquematiza essa reação de esterificação.

Figura 6 – Formação do anidrido cíclico reativo



Fonte: Silva (2016).

Além disso, o ácido cítrico é um composto que vem sendo conhecido no meio científico pela capacidade de diminuição da velocidade de degradação do material polimérico, não trazer malefícios ao meio ambiente, possuir baixo custo e ser um composto livre de resíduos, tornando-se um produto metabólico não tóxico para a saúde, o que aumenta a aplicação dos biopolímeros que são compostos por esse agente, principalmente nas indústrias alimentícias e biomédicas (SHI *et al.*, 2008).

## 2.6 APLICAÇÃO DE BIOPOLÍMEROS

Os biopolímeros estão sendo cada vez mais utilizados nas indústrias que visam a produção “ambientalmente correta”. Conforme Jesus (2020), “controlar a transferência de massa, servir como transportador de ingredientes e aditivos, proporcionar proteção mecânica e melhorar a atração sensorial” são atribuições necessárias para esse tipo de filme e que suas propriedades são dependentes da composição e do processo empregado.

Dentro da gama de aplicações, Kumar, Karthick e Arumugam (2011) citam a utilização de biopolímeros na agroindústria por meio de uma fina película desse material para proteção de plantações em épocas de geada. Deng *et al.* (2018) mencionam a funcionalidade dos biopolímeros nas áreas de biomedicina e engenharia

de tecidos por apresentarem biocompatibilidade, hidrofiliçidade e bioatividade, que auxiliam no suporte de encapsulação de compostos bioativos.

Apesar disso, a maior parcela da produção de biopolímeros é voltada para a produção de embalagens, sobretudo na área alimentícia. Jesus (2020) relata que diversos estudos relacionados a essa área pontam a melhora da qualidade e da preservação de alimentos por se tornar um obstáculo para adversidades como umidade e gases. Nesse sentido, o soro de leite e a gelatina se tornam um agente antimicrobiano para retardar o desenvolvimento de microrganismos no conteúdo da embalagem.

### **2.6.1 Aplicação nas áreas de cosmética e higiene**

Pelo fato de as mulheres possuírem práticas de consumo mais assíduas que homens, o capitalismo se mostra excessivamente voltado a elas. À vista disso e da exponencial preocupação quanto às práticas de consumo verde, o desenvolvimento de produtos orgânicos e biodegradáveis nas áreas da cosmética e farmacêutica ganharam grande foco. Pesquisas de mercado mostram que, dentro da gama de artigos com caráter ecológico, são encontrados produtos de higiene pessoal, como absorventes orgânicos compostos de biopolímero, sendo este o item de estudo do deste trabalho.

Até o século XX, faixas de tecido dobradas eram utilizadas pelas mulheres durante o período menstrual, as quais eram lavadas e reutilizadas. No Brasil dos anos 30, a marca Modess iniciou a comercialização de absorventes externos descartáveis, produzido pela empresa Johnson & Johnson. Após, o absorvente interno ficou conhecido no mercado brasileiro pela marca Tampax (ERNANDES, 2018).

Mesmo sem uma estimativa precisa, considera-se que uma mulher menstrue em 35 anos da sua vida, o que resulta entre 400 e 500 ciclos menstruais. Levando em consideração a troca correta do absorvente a cada quatro horas (h), em um ciclo menstrual as mulheres utilizam, em média, de 15 a 20 absorventes, resultando em 240 ao ano e em torno de 10.000 absorventes durante a vida, acarretando em um grande impacto ambiental, visto que o resíduo é descartado em aterros sanitários (PEREIRA, 2019). Esse tipo de resíduo leva entre 100 e 500 anos para se decompor por causa de sua composição sintética e dos aditivos químicos usados na formulação (ECYCLE, 2018).

Fibras *fluff* de celulose são utilizadas para a absorção do fluido sanguíneo, as quais representam 80 % do impacto ambiental total de um absorvente, visto que o cultivo desse material requer grande quantidade de água e agrotóxicos (ERNANDES, 2018). Segundo Ernandes (2018), a composição do absorvente externo é “celulose, polietileno, propileno, adesivos termopolímeros, papel siliconado, polímero superabsorvente e agente controlador de odor”, assim, quando comparados absorventes externos e internos, o primeiro tipo é o mais prejudicial ao meio ambiente, visto que a porcentagem de polímero presente em sua composição é consideravelmente maior.

A empresa *Natracare* é a pioneira no desenvolvimento de absorventes produzidos a partir de algodão orgânico, tendo seu início marcado no ano de 1989, em apenas seis anos de existência desenvolveu absorventes totalmente sem materiais poliméricos biodegradáveis. Os produtos desta empresa são compostáveis e compreendem em absorventes internos e externos e uma gama de lenços umedecidos (*OUR STORY*, 2022). No Brasil, a marca Libresse é a mais citada em pesquisas online e possui uma linha de absorventes que é 88 % constituído com materiais biodegradáveis, o que reduziu 71 % dos plásticos presentes no produto (*ORGANIC*, 2022). Além da Libresse, outras marcas também estão presentes no mercado brasileiro, como a Herself, que produz calcinhas absorventes reutilizáveis (*A HERSELF*, 2022); a Yuper, que além das calcinhas também produz coletores menstruais (*YUPER*, 2022) e a Amai, que produz absorventes com algodão orgânico e biopolímero biodegradável (*COMPONENTES QUE AMAMOS*, 2022).

Nesse contexto, alternativas sustentáveis estão sendo avaliadas, visto que cada ciclo menstrual gera, aproximadamente, 150 quilogramas (kg) de resíduo absorvente (PEREIRA, 2019). Pesquisas de mercado mostram que os absorventes orgânicos possuem um valor, em média, de quatro a sete vezes mais elevado que os absorventes convencionais. Em razão disso, o produto orgânico se mostra de difícil acesso para grande parte da população brasileira e, por isso, absorventes com uma parcela de material biodegradável são vistos como uma alternativa para o início da conscientização verde no Brasil.

### 2.6.2 Mercado de pesquisa da aplicação proposta

O desenvolvimento de polímeros descartáveis com elevado grau de compostagem é assunto crescente em pesquisas relacionadas ao ciclo menstrual feminino, tendo como exemplo o artigo dos autores Peberdy, Jones e Green (2019), que levantou dados sobre a quantidade de poluição causada pelas variedades de absorventes femininos através de questionários e realizou um intercâmbio de conhecimentos em grupos focados para conscientização sobre produtos sustentáveis (PEBERDY; JONES; GREEN, 2019).

Cappiello, Aversa e Barletta (2022) estudaram aplicadores de absorventes internos, os quais são geralmente produzidos de papelão ou polietileno (PE). Apesar de o papelão ser compostável, o PE é o material o mais escolhido entre as mulheres, por proporcionar maior conforto durante a aplicação (CAPPIELLO, AVERSA e BARLETTA, 2022). No artigo, Cappiello, Aversa e Barletta (2022), propõem o desenvolvimento de aplicadores a partir de blendas compostáveis à base de poliéster por meio de misturas binárias, o que permite a moldagem por injeção, resultando em formulações satisfatórias, que confirmam a possibilidade da substituição de materiais de origem fóssil por blendas com características biodegradáveis.

Todavia, grande parte das pesquisas sobre absorventes externos femininos estão voltadas ao material absorvente em si, não levando em consideração a embalagem do produto. A exemplo disso, Kumar *et al.* (2020) relatam que a maioria dos absorventes externos são compostos por um derivado de petróleo, o qual possui alta eficiência em retenção de fluidos, e estuda blendas de algodão e fibras da planta serralha como substituinte orgânico natural.

A vista disso, a proposta do trabalho é propor uma alternativa ao papel siliconado e ao polímero convencional que envolvem os absorventes externos, visto na Figura 7, pelo filme polimérico biodegradável produzido.

Figura 7 – Embalagem de absorvente externo comercializado no Brasil



Fonte: A autora (2023).

A combinação de ambos os materiais convencionais é inspirada em embalagens de absorventes externos desenvolvidos e comercializados em países europeus. A linha *Padsy* da marca *Einhorn* (Alemanha) será utilizado como referência nos resultados das análises e pode ser observado na Figura 8.

Figura 8 – Embalagem de absorvente externo comercializado na Europa



Fonte: A autora (2023).

A parte absorvente é composta com algodão 100 % orgânico, é fabricado com redução significativa de emissão de gás carbônico se comparado a outros modelos de absorventes e não possui o papel siliconado para proteção da cola, sendo essa a característica mais relevante para a concepção do trabalho.



Segundo a empresa, a embalagem unitária dos absorventes é constituída 50 % de PCW (lã policristalina), sendo uma cerâmica refratária de isolamento de elevadas temperaturas, geralmente utilizada na área da siderurgia. Silva e Vasconcelos (2017) relatam que as fibras de PCW foram desenvolvidas nos anos 70, tendo sua comercialização iniciada no final da década de 90, sendo que até hoje o material não possui classificação patogênica por regulamentação ou diretiva europeia, mas, dentro das premissas da ONU, o controle preciso das dimensões das fibras durante a fabricação resulta em um produto com menor quantidade de material particulado respirável.

O material é composto majoritariamente de alumínio, seguido por silício e oxigênio, sendo classificado como um aluminossilicato de modo que, geralmente, três tipos de materiais podem ser produzidos. O primeiro é composto por 72 % de alumina e 28% de sílica, tendo a fase mulita como predominante e sendo denominado como fibra de mulita. O segundo tipo é formado por 95 % de alumina e apenas 5 % de sílica, tendo a fase  $\alpha$ -alumina como predominante. Por fim, o terceiro tipo é formado por 80 % alumina e 20 % sílica, tendo ambas as fases  $\alpha$ -alumina e mulita na composição. Os dois últimos tipos são denominados como fibras de alumina. Os percentuais aproximados são apresentados estão em massa (SILVA; VASCONCELOS, 2017).

## 2.7 BIODEGRADAÇÃO

O conceito de degradação surgiu no século XV, quando Cristóvão Colombo levou uma amostra de látex de borracha natural à corte da Espanha, mas até a chegada ao seu destino, o material sofreu “envelhecimento” (PAOLI, 2008). Atualmente, é definida como a perda de propriedades que ocasiona a quebra da cadeia polimérica e da estrutura cristalina, que pode ser afetado pelo processo em que o polímero foi submetido e a ação de fatores ambientais sobre o material (FECHINI, 2013 *apud* MEDEIROS; LIMA, 2020).

A biodegração é um processo bioquímico e é definida como a decomposição do polímero em ambientes microbiologicamente ativos pela ação do metabolismo de bactérias e fungos, em um espaço de tempo menor que os polímeros sintéticos (MEDEIROS; LIMA, 2020), onde 90 % se decompõem em seis meses (BASTOS, 2007). De acordo com Paoli (2008), o tempo de biodegração é determinado pela velocidade com que as colônias de microrganismos crescem no material e que “a

escala de tempo adequada é da ordem de semanas ou meses”, apesar de estudos também apontarem que a completa biodegradação de um material tem como tempo razoável o período máximo de 2 a 3 anos (MEDEIROS; LIMA, 2020).

Há 35 anos, os primeiros polímeros já eram produzidos com resina polimérica tradicional agregado a pequenas quantidades de amido, assim a blenda se degradava, porém, a base plástica apenas se desintegrava em pedaços menores (BASTOS, 2007). Tucker e Johnson (2004) também afirmam que em 1990 foram produzidos alguns filmes de polietileno e amido de milho ou trigo que possuíam um percentual biodegradável, porém a matriz polimérica não possuía essa característica, assim, os autores relatam que não seria correto denominar esses polímeros de biodegradáveis, pois a matriz polimérica persiste após a biodegradação da carga de amido.

Symphony é o primeiro material totalmente biodegradável e possui propriedades mecânicas e características de processamento idênticas às do polietileno convencional. O SPITEK, como é conhecido, tem o diferencial de ser composto por 3 % de um aditivo polímero compostável degradável (DCP), que exerce o papel de catalisador para a decomposição do polietileno assim que as condições de degradação estão presentes (KUMAR; KARTHICK; ARUMUGAM, 2011).

De acordo Averous e Boquillon (2014), os polímeros biodegradáveis podem ser classificados em quatro categorias que levam em consideração o processo de síntese: a partir de biomassa de origem agrícola, a partir da produção de microrganismo, a partir da sintetização de monômeros obtidos nas agroindústrias e a partir de fontes fósseis.

Medeiros e Lima (2020) relatam que fatores como estrutura química, morfologia do polímero, exposição a radiações e massa molar podem afetar o processo natural em que os microrganismos e suas enzimas “utilizam os compostos orgânicos como fonte de alimentos, convertendo em composto mais simples [...] como o do carbono, nitrogênio e enxofre”, gerando dióxido de carbono, metano, componentes microbianos e outros.

O processo de degradação de um polímero ocorre pela alteração da resistência à tração e da aparência visual, com mudança de cor e forma, por meio da intervenção de fatores ambientais, como calor, luz e ativos químicos. Tais alterações são indesejadas quando o produto ainda está em uso, mas se torna de interesse quando o produto teve sua vida útil expirada, podendo contribuir em processos de reciclagem,

onde o craqueamento, a despolimerização e a redução da massa molar do polímero beneficiam as técnicas de recuperação do material (KUMAR; KARTHICK; ARUMUGAM, 2011).

Visto isso, as matérias-primas selecionadas são intrinsecamente influenciadoras no processo de biodegradação dos filmes biopoliméricos em virtude de serem compostas de elementos orgânicos. Além disso, a ação dos aditivos e do teor de reticulante que são agregados ao filme biopolimérico é de interesse para monitoração do tempo de degradação e verificação da efetiva biodegradabilidade da formulação proposta. Através disso, o estudo também visa contribuir para a diminuição do desequilíbrio ambiental causado pelo excesso de materiais poliméricos dispostos no meio ambiente sem o correto descarte, direcionando o foco para os absorventes femininos descartáveis, sendo esta uma área de pesquisa ainda pouco explorada.

### 3 MATERIAIS E MÉTODOS

O presente capítulo aborda os materiais e os métodos utilizados na preparação dos biopolímeros, sendo estes realizados com o apoio do Laboratório de Membranas e Materiais (LAMEM).

#### 3.1 MATERIAIS

A Tabela 3 apresenta os reagentes utilizados para a formulação dos filmes produzidos a partir de soro de leite e gelatina sem e com adição de reticulante.

Tabela 3 – Reagentes utilizados nos experimentos

Reagente	Fórmula molecular	Grau de pureza / Concentração	Fornecedor
Água destilada	H <sub>2</sub> O	-	Preparado no LAMEM
Soro de leite desmineralizado	-	-	Sooro <i>By the Whey</i>
Gelatina	-	-	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Hidróxido de sódio	NaOH	0,1 mol/L	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.
Glicerol	C <sub>3</sub> H <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	-	Vetec Química Fina
Quitosana	(C <sub>6</sub> H <sub>11</sub> O <sub>4</sub> N) <sub>n</sub>	85%	Sigma-Aldrich
Ácido acético	C <sub>2</sub> H <sub>4</sub> O <sub>2</sub>	P.A.	Sigma-Aldrich
Ácido cítrico	C <sub>6</sub> H <sub>8</sub> O <sub>7</sub>	100%	Dinâmica Química Contemporânea Ltda.

Fonte: A autora (2022).

#### 3.2 METODOLOGIA

Os processos utilizados para o desenvolvimento das soluções filmogênicas estão descritos nos subitens abaixo.

##### 3.2.1 Homogeneização da solução

Para completa homogeneização da solução, uma barra magnética de agitação foi inserida dentro de um Becker contendo a solução, o qual foi posicionado em cima

de um agitador que utiliza a força magnética de um ímã acoplado ao seu motor para mistura da amostra, sem alteração de temperatura. O agitador magnético utilizado nos experimentos é da marca Velp Científica.

### **3.2.2 Desnaturação de proteínas**

O processo de desnaturação de proteínas se faz importante pois modifica propriedades que são impactadas pela microestrutura, densidade, orientação do polímero e grau de reticulação, resultando na contenção da solubilidade e dificultar atividades na superfície da película (JESUS,2020).

O sistema utilizado foi composto por um reator encamisado, da marca MLW, o qual foi aquecido até a temperatura de 90 graus (°C) e dois agitadores magnéticos, de mesmo modelo e marca citados na Seção 4.1.1.

### **3.2.3 Banho de ultrassom**

Com a finalidade de eliminação de bolhas e espumas, o processo de banho de ultrassom, também conhecido como degaseificação, é aplicado em soluções durante um período de tempo. Nos experimentos utilizou-se, durante 15 minutos (min), o equipamento USC-1650A, da marca Unique (Brasil), com frequência de 25 quilohertz (kHz) com água em temperatura ambiente de 23 °C ( $\pm 2$  °C).

### **3.2.4 Tratamento térmico**

Um processo de tratamento térmico é aplicado nas amostras para o rearranjo das cadeiras poliméricas. O processo ocorreu em uma estufa elétrica da marca TecnoLab à temperatura de 60 °C durante 2 horas (h).

## **3.3 PREPARO DAS SOLUÇÕES**

Para melhor visualização, a Tabela 4 expressa a nomenclatura denominada para cada formulação dos filmes produzidos à base de soro de leite. As amostras denominadas “padrão” são referentes ao polímero convencional que envolve os absorventes feminino. Em caso de amostras serem citadas como, por exemplo, AC10,

expressa que a formulação é composta com 10 % (m/m) de ácido cítrico, sendo que as demais concentrações seguem a mesma lógica.

Tabela 4 – Nomenclatura e formulação das amostras

<b>Amostra</b>	<b>Ácido cítrico (g)</b>	<b>Ácido cítrico (% m/m)</b>	<b>Volume disposto na placa de Petri (mL)</b>
BR10	-	-	10
BR20	-	-	20
BR30	-	-	30
BR40	-	-	40
AC10 10	1,2	10	10
AC10 20	2,4	20	20
AC10 30	3,6	30	30
AC10 40	4,8	40	40
AC20 10	1,2	10	10
AC20 20	2,4	20	20
AC20 30	3,6	30	30
AC20 40	4,8	40	40
AC30 10	1,2	10	10
AC30 20	2,4	20	20
AC30 30	3,6	30	30
AC30 40	4,8	40	40
AC40 10	1,2	10	10
AC40 20	2,4	20	20
AC40 30	3,6	30	30
AC40 40	4,8	40	40

Fonte: A autora (2023).

As soluções filmogênicas foram produzidas de acordo com os subitens apresentados abaixo.

### 3.3.1 Preparo da quitosana

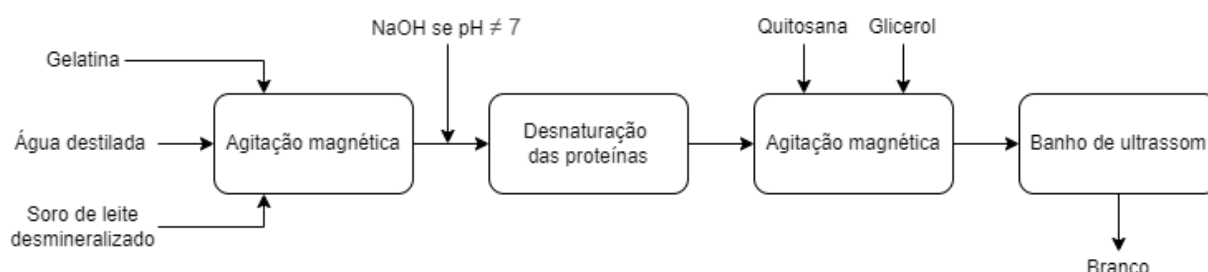
A suspensão de 1 % (m/V) foi previamente preparada pela mistura de 1 grama (g) de quitosana, 50 mililitros (mL) de água destilada e 50 mL de ácido cítrico 2 % (m/V) sob agitação contínua em um agitador magnético por 3 horas (JESUS, 2020).

### 3.3.2 Preparo da amostra referência

A técnica aplicada foi o *casting*, método que consiste na solubilização da matéria-prima em um meio líquido e utilização de temperatura e agitação durante a manipulação.

Preparou-se uma solução aquosa composta de 200 mL de água destilada, 6 gramas (g) de soro de leite em pó desmineralizado e 6 g de gelatina em pó sob agitação magnética constante à temperatura controlada de 23 °C ( $\pm 2$  °C). Nessa etapa, caso o pH não esteja neutro, há a necessidade de ajuste com hidróxido de sódio (NaOH). Posteriormente, foi realizada a desnaturação das proteínas em um agitador magnético com temperatura de 90 °C por 30 min. Ao final do processo, com a temperatura reduzida à temperatura ambiente de 23 °C ( $\pm 2$  °C), foi adicionado 0,6 mL de glicerol e 1 mL da solução de quitosana, previamente preparada, sob agitação magnética durante 30 min. Por fim, solução foi submetida a 15 min de banho de ultrassom (JESUS, 2020). O fluxograma de blocos do processo está representado na Figura 9.

Figura 9 – Fluxograma de blocos para preparação do branco

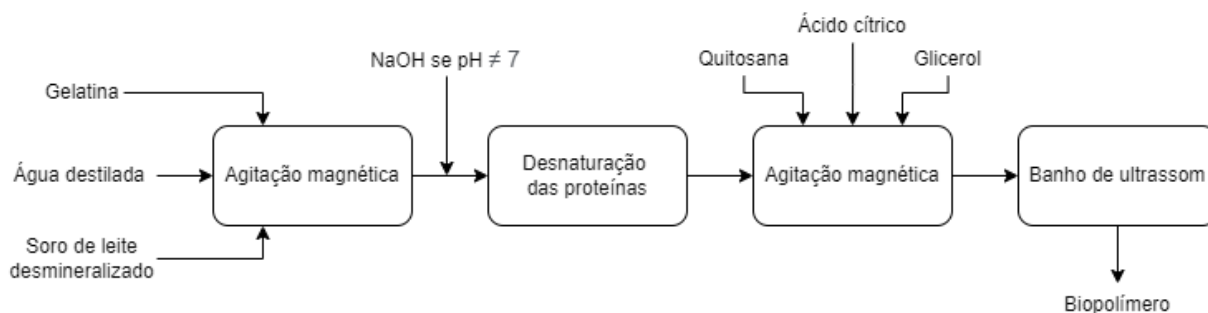


Fonte: A autora (2022).

### 3.3.3 Preparo dos biopolímeros com adição de ácido cítrico

Os biopolímeros possuem processo de obtenção semelhante ao branco citado no subitem 4.3.1. A preparação se difere na etapa de adição de quitosana e glicerol, onde também é adicionado o ácido cítrico na porcentagem desejada, conforme explicitado na Figura 10, permanecendo em agitação magnética por 30 min. As proporções de ácido cítrico utilizadas para o trabalho foram de 10 %, 20 %, 30 % e 40 % da massa dos sólidos.

Figura 10 – Fluxograma de blocos para preparação dos biopolímeros



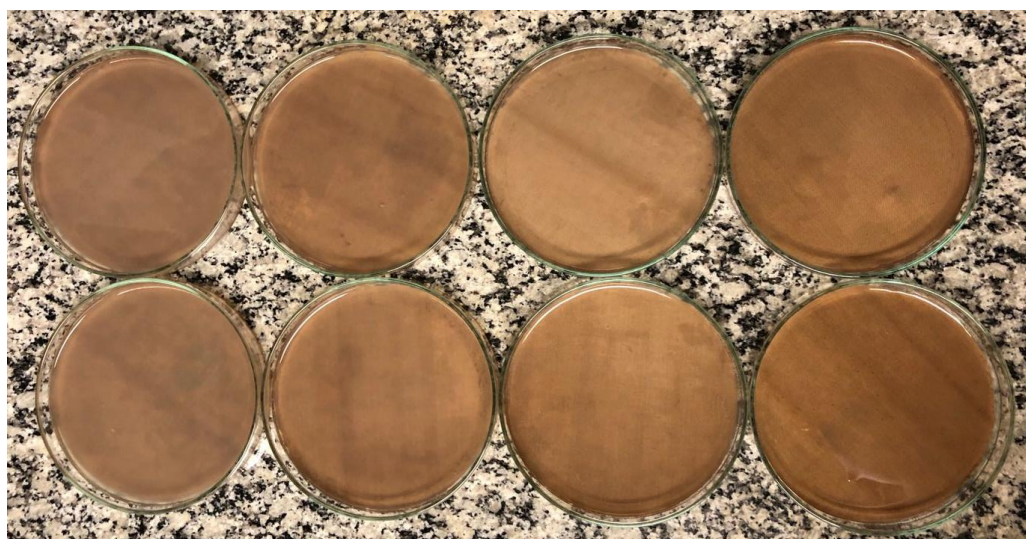
Fonte: A autora (2022).

### 3.4 PREPARO DOS FILMES

A solução formada é líquida e, por esse motivo, é comumente resfriada e espalhada com o auxílio ou não de equipamento que influencie na espessura. No decorrer da secagem há a evaporação do solvente, o que confere a formação do filme (JESUS, 2020).

No experimento foi utilizada a técnica de espalhamento em placas de Petri onde foram produzidas 8 amostras de cada formulação em placas de Petri de 10 e 12 centímetros (cm) de diâmetro revestidas com teflon de quantidades de 10 mL, 20 mL, 30 mL e 40 mL, que foram postas em uma superfície nivelada durante 48 horas (h) à temperatura ambiente (23 °C) para obtenção de uma película homogênea, conforme a Figura 11.

Figura 11 – Formação dos filmes biopoliméricos em placas de Petri

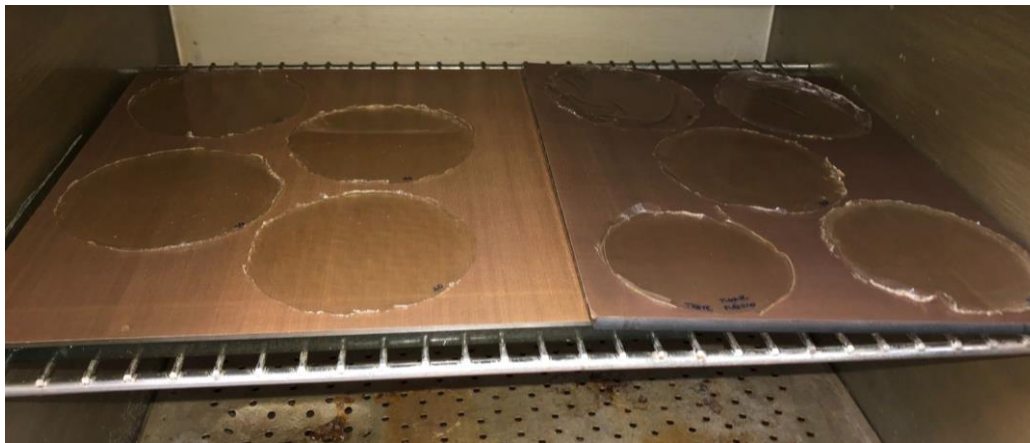


Fonte: A autora (2022).



Após, os filmes foram dispostos em placas de vidro revestidas com teflon e submetidos ao tratamento térmico citado no Subitem 4.2.4, conforme a Figura 12.

Figura 12 – Filmes biopoliméricos em tratamento térmico



Fonte: A autora (2022).

Antes dos testes, os filmes biopoliméricos foram acondicionados em um dessecador em temperatura ambiente de 23 °C ( $\pm 2$  °C) durante 48 h (JESUS, 2020).

### 3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

A caracterização dos filmes foi realizada através das propriedades físicas, mecânicas, morfológicas, composição química e estabilidade térmicas com o intuito de analisar a influência do teor de agente reticulante adicionado aos filmes produzidos e comparar a eficiência do polímero produzido com o padrão.

#### 3.5.1 Propriedades físicas

A espessura é de grande relevância para realização dos demais testes de caracterização, visto que, para a aplicação proposta, a medida do filme deve ser similar em relação padrão.

### 3.5.1.1 Espessura

Duas amostras de cada formulação foram medidas em cinco pontos distintos para mensuração da espessura média dos filmes, com o auxílio de um paquímetro digital modelo 150 mm/6 da Digimess.

### 3.5.2 Propriedades físico-químicas

Para a comparação entre os diferentes teores de ácido cítrico, a propriedade física de maior interesse é a solubilidade e, para melhor compreensão da interação entre a água e a superfície do filme, o teste de ângulo de contato foi elencado.

#### 3.5.2.1 Solubilidade em água

Para teste de solubilidade em água destilada foi utilizada a metodologia adaptada de Jesus (2020). Amostras em triplicata de tamanho 2 cm x 2 cm foram secas em uma estufa elétrica da marca TecnoLab a 60 °C, conforme ilustrado na Figura 13.

Figura 13 – Amostras em triplicata para teste de solubilidade em água



Fonte: A autora (2023).

Após 24 h de secagem, foi determinada a massa inicial das amostras, as quais foram submersas em água destilada em um recipiente composto de poliestireno (PS) pelo período de 24 h, conforme a Figura 14 (JESUS, 2020).

Figura 14 – Amostras dispostas em água para teste de solubilidade



Fonte: A autora (2023).

Posteriormente, as amostras que se mantiveram integras foram retiradas com o auxílio de uma espátula e as amostras que não permaneceram integras foram filtradas. Os materiais retidos foram novamente secos, na mesma temperatura e período de tempo da primeira secagem, para determinação da massa final e cálculo do percentual de matéria seca solubilizada em água, por meio da Equação 1, apresentada a seguir.

$$\text{Solubilidade (\%)} = \frac{\text{massa inicial} - \text{massa final}}{\text{massa inicial}} * 100 \quad (1)$$

Nesta etapa também se analisou o pH e a condutividade elétrica da água filtrada para verificação da acidificação e da transferência de íons do reticulante para a água. Para tal, foram utilizados o medidor de pH digital da marca MS Tecnoyon Instrumentação e o condutímetro modelo DM-3P da Digimed.

### 3.5.2.2 Ângulo de contato

A fim de estimar a afinidade dos filmes com a água, uma microgota de água deionizada foi sobreposta em três pontos diferentes de cada amostra de filme afim de avaliar o ângulo de contato entre água e filme. A análise foi realizada em ambiente com temperatura controlada de 23 °C e umidade relativa de 60 %. Capturaram-se imagens de cada gota imediatamente após serem depositadas com uma câmera digital de alto foco e o ângulo de contato foi obtido por meio do software *Surftens*.

### 3.5.3 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes produzidos serão comparadas às propriedades mecânicas do polímero padrão e entre si por meio de ensaio de tração.

#### 3.5.3.1 Resistência à tração e alongamento na ruptura

A norma ASTM D882-2018 embasou a determinação de resistência à tração e alongamento na ruptura. Para tal, uma amostra de 2 cm x 10 cm do polímero padrão, da amostra referência e dos filmes poliméricos produzidos foram armazenados por 48 h em ambiente com temperatura de 23 °C e umidade relativa controlada com solução saturada de nitrato de magnésio. Os ensaios foram realizados na máquina universal da Emic, modelo DL2000, sendo submetidos à velocidade de 25 milímetros por minuto (mm/min) e célula de capacidade de 20 quilonewton (kN).

### 3.5.4 Propriedades morfológicas

Análises morfológicas são realizadas por meio de microscópios ópticos ou eletrônicos, afim de avaliar as correlações de morfologia da amostra de interesse de estudo.

### 3.5.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para a realização da microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo, uma amostra do padrão, do branco e dos filmes produzidos foi acoplada em *stubs* de metal com o auxílio de fita adesiva de carbono, conforme a Figura 15. Para a microscopia da seção transversal, nitrogênio líquido foi utilizado para a fratura das amostras, uma vez que o corte do filme com tesoura pode ocasionar o amassamento da estrutura, alterando a morfologia do material.

Figura 15 – Amostras acopladas em *stubs*



Fonte: A autora (2023).

Após acopladas as amostras, pelo fato de serem orgânicas, é aplicada a técnica de metalização através do equipamento Desk V, da empresa Denton Vacuum. Uma camada de ouro é depositada por gravidade nas amostras através do *sputtering*, técnica na qual o metal é arrancado de um alvo recoberto com ouro através de íons positivos provenientes da ionização do argônio injetado na câmara. A camada de ouro depositada deve ser fina para não influenciar na resolução das imagens e espessa o suficiente para garantir a condução de elétrons secundários utilizados para a formação da imagem.

A análise de MEV foi então aplicado através do equipamento MIRA 3, da fabricante Tescan, com aumentos de 250, 1k, 2k e 5k vezes, a fim de revelar informações topográficas tridimensionais e micro estrutural do material analisado.

A espectroscopia de dispersão de energia foi realizada para a caracterização elementar de materiais através da excitação das amostras por um feixe de elétrons produzido pelo detector X-MAX 50 da Oxford Instruments.

### **3.5.5 Composição química**

Para análise da presença de grupos funcionais e ligações entre átomos do biopolímero foi utilizado o método de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier, especificado no subitem abaixo.

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

A radiação infravermelha auxilia na elucidação estrutural da amostra por meio de grupos funcionais da química orgânica que geram bandas padronizadas em frequências específicas do espectro. A análise foi realizada em uma amostra de cada reagente, do padrão, do branco, dos filmes produzidos, com o auxílio do equipamento Nicolet IS10, modelo Thermo Scientific, faixa de número de onda de 550 a 4500  $\text{cm}^{-1}$ .

### **3.5.6 Estabilidade térmica**

Os métodos de análise de comportamento térmico relacionam a variação de um parâmetro pré-determinado em função do tempo com temperatura constante ou em função do aumento ou diminuição da temperatura.

#### **3.5.6.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)**

A termogravimetria mede a perda de massa da amostra com a variação da temperatura e do tempo, sendo útil para a observação da decomposição e oxidação térmica das substâncias orgânicas e de polímeros. O parâmetro foi analisado em uma amostra de cada reagente, do padrão, do branco, dos filmes produzidos, por meio do equipamento TGA-50, da Shimadzu, em atmosfera com fluxo de nitrogênio a 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . A massa inicial das amostras foi de aproximadamente 10 miligramas (mg), as quais foram aquecidas a partir da temperatura ambiente, 25 °C, até 800 °C, com taxa de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ .

O método de termogravimetria derivada (DTG) é a derivada primeira da TGA e analisa a variação de massa em função da temperatura. Os dados utilizados para construção da curva são os resultantes da análise termogravimétrica e, portanto, os parâmetros aplicados para realização da técnica são os mesmos.

#### 3.5.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Calorimetria exploratória diferencial (DSC) é uma análise dependente da variação de entalpia em função do tempo com a comparação entre a amostra e uma referência. A análise foi realizada em uma amostra de cada reagente, do padrão, do branco, dos filmes produzidos, no equipamento DSC-60, da Shimadzu, com taxa de aquecimento e resfriamento fixadas em  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , com a seguinte programação de temperatura: aquecimento de  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$  até  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$ , arrefecimento até  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ , novo aquecimento até  $110\text{ }^{\circ}\text{C}$  seguido de arrefecimento até  $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ . A referência utilizada foi recipiente amostra de alumínio vazio e o sistema de arrefecimento utilizou refrigeração por nitrogênio com taxa de  $50\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

## 4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O presente capítulo apresenta e discute os resultados obtidos a partir das diferentes formulações dos filmes obtidos, bem como a caracterização dos mesmos. Os filmes foram produzidos com soro de leite em pó, gelatina em pó (copolímero), além de glicerol (plastificante), quitosana (aditivo) e ácido cítrico (reticulante) em diferentes porcentagens em base mássica.

A adição de ácido cítrico prevê a diminuição do tempo de degradação, a fim de tornar o produto final íntegro durante sua vida útil e, além disso, também é esperada a eficácia do filme polimérico biodegradável na substituição da embalagem de absorventes externos tradicionais produzidos a partir de fontes não renováveis. Ao final, foi selecionada a melhor formulação com base nas propriedades necessárias para a aplicação desejada.

### 4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS FILMES

As formulações produzidas sem ácido cítrico e com 10 %, 20 % e 30 % em base mássica do reticulante formaram filmes aparentemente estáveis e fáceis de manusear, possibilitando a realização de todos os testes de caracterização.

Por sua vez, os filmes produzidos com 40 % (m/m) de ácido cítrico formaram filmes pegajosos e de difícil manipulação, impossibilitando a realização dos testes de resistência à tração e alongamento na ruptura. Durante a obtenção desses filmes, percebeu-se que, no ato de retirada das amostras do tratamento térmico, os filmes se demonstraram estáveis, visto o baixo teor de umidade presente neles, mas, ao longo da exposição dos filmes ao ambiente, estes absorveram umidade, resultando na ligação das hidroxilas do ácido cítrico com a água da atmosfera ambiente, conferindo às amostras o tato pegajoso.

#### 4.1.1 Propriedades físicas



#### 4.1.1.1 Espessura

Os resultados de espessura para as diferentes formulações dos filmes poliméricos obtidos estão apresentados na Tabela 5. Comparando a espessura das amostras de branco em relação à dos filmes com ácido cítrico, a adição do reticulante diminuiu a quantidade de solvente evaporado sem ocasionar alteração significativa na maioria das espessuras.

Tabela 5 – Espessura média dos filmes

<b>Amostra</b>	<b>Espessura média (mm)</b>
BR10	0,061
BR20	0,117
BR30	0,16
BR40	0,204
AC10 10	0,086
AC10 20	0,117
AC10 30	0,167
AC10 40	0,231
AC20 10	0,067
AC20 20	0,122
AC20 30	0,173
AC20 40	0,251
AC30 10	0,079
AC30 20	0,126
AC30 30	0,198
AC30 40	0,269
AC40 10	0,076
AC40 20	0,12
AC40 30	0,193
AC40 40	0,26
Padrão	0,036

Fonte: A autora (2023).

Relacionando os filmes produzidos ao polímero sintético padrão, os filmes produzidos com 10 mL de solução e com diferentes percentuais em base mássica de ácido cítrico apresentaram as espessuras mais próximas à do padrão, o qual possui 0,036 mm de espessura.

## 4.1.2 Propriedades físico-químicas

### 4.1.2.1 Solubilidade em água

O padrão, as amostras de branco e as formulações com adição de 10 % em base mássica de ácido cítrico tiveram sua integridade mantida após 24 h de imersão, sendo que os demais filmes se desintegraram. Apesar da baixa solubilidade em água das proteínas do soro de leite, ocasionado pelas fortes ligações intermoleculares no decorrer do processo de desnaturação, a gelatina possui alta capacidade de solubilidade em água, o que pode ter ocasionado a desintegração (RAMOS *et al.*, 2013).

A Tabela 6 evidencia a média de massa das triplicatas após a primeira e a segunda secagem do padrão, do branco e dos filmes produzidos a base de soro de leite e gelatina para diferentes formulações, bem como o percentual de solubilidade em água de todas as amostras.

Tabela 6 – Solubilidade em água

<b>Amostra</b>	<b>Solubilidade (%)</b>
BR10	50,62
BR20	53,96
BR30	53,20
BR40	53,65
AC10 10	66,82
AC10 20	68,73
AC10 30	69,77
AC10 40	69,67
AC20 10	90,34
AC20 20	89,90
AC20 30	89,36
AC20 40	84,26
AC30 10	98,27
AC30 20	107,66
AC30 30	106,93
AC30 40	104,43
AC40 10	116,79
AC40 20	100,49
AC40 30	100,40
AC40 40	103,36
Padrão	15,55

Fonte: A autora (2023).

De forma geral, os valores de solubilidade obtidos para os filmes obtidos a partir de soro de leite e gelatina são superiores ao padrão, sendo que os filmes produzidos sem adição de ácido cítrico apresentaram o menor teor de solubilidade. O aumento da solubilidade dos filmes produzidos com ácido cítrico é devido as interações dos grupos funcionais de hidroxila presentes no ácido cítrico e na água.

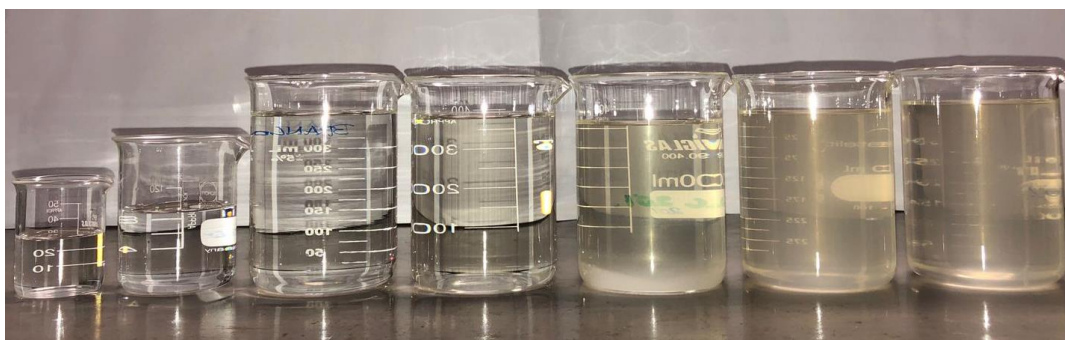
Os filmes produzidos com 10 % de ácido cítrico (m/m) apresentaram aumento gradual de solubilidade em água conforme há o aumento da espessura dos filmes, fato este que ocorre de forma inversa para os filmes produzidos com 20 % de ácido cítrico (m/m), os quais têm seu percentual de solubilidade reduzido com o aumento da espessura. A formulação AC30 10 apresentou alto grau de solubilidade e os demais filmes produzidos com 30 % e 40 % de ácido cítrico (m/m) apresentaram completa solubilidade em água. O aumento do grau de solubilidade dos filmes produzidos sugere que o ácido cítrico tenha atuado como um plastificante na formulação proposta.

Em relação ao padrão, os filmes produzidos com adição de ácido cítrico apresentaram aumento na capacidade de solubilização em água. É possível estabelecer uma relação diretamente proporcional entre a concentração de ácido cítrico e o grau de solubilidade, visto que quando há o aumento do aditivo nas formulações, há o aumento do percentual de solubilidade dos filmes produzidos em razão das ligações de hidrogênio entre o ácido cítrico e a água.

Jesus (2020) relata que filmes produzidos com soro de leite, gelatina, glicerol e quitosana se mantiveram íntegros após 24 h de imersão em água, resultando em uma solubilidade de 58,4 %, confirmando os valores obtidos para os testes nas amostras de branco. Kaewprachu *et al.* (2016) relatam solubilidade em água de 71,8 % para filmes à base de gelatina bovina e glicerol. Scopel (2020) apresenta valores próximos para algumas formulações de filmes à base de gelatina comercial e de resíduo de couro curtido, entre 44,1 % e 65,9 %.

Por meio da alteração gradativa de cor e turbidez vistos na Figura 16, é possível perceber o aumento da migração dos componentes dos filmes para a água. Da esquerda para a direita estão dispostos: água destilada, filtrados do padrão, filtrado do branco, filtrado do AC10, filtrado do AC20, filtrado do AC30 e filtrado do AC40.

Figura 16 – Filtrado do teste de solubilidade



Fonte: A autora (2023).

Analisando a Tabela 7, ainda é possível verificar a diminuição do pH e o aumento da condutividade elétrica do filtrado conforme há maior teor de ácido cítrico nas formulações.

Tabela 7 – pH e condutividade elétrica do filtrado

<b>Amostra</b>	<b>pH</b>	<b>Condutividade elétrica (<math>\mu\text{S/cm}</math>)</b>
Água destilada	5,57	6,96
Branco	6,49	98,62
AC 10%	4,23	155,70
AC 20%	3,56	227,33
AC 30%	3,49	297,67
AC 40%	3,28	340,67
Padrão	6,76	12,04

Fonte: A autora (2023).

A partir das leituras, percebe-se a acidificação da água destilada utilizada para imersão das amostras, sugerindo o aumento da migração do ácido cítrico para a água com o aumento do teor de reticulante nas formulações. O aumento da condutividade elétrica da água filtrada acontece em razão da transferência de íons do ácido cítrico para a água.

Sendo a função do ácido cítrico a reticulação dos filmes, este deveria formar ligações covalentes com a cadeia polimérica e, conseqüentemente, tornar-se insolúvel, mas, percebeu-se a atuação do ácido cítrico como agente plastificante e, por isso, a sua solubilização pode indicar o excesso do ácido na formulação.










#### 4.1.2.2 Ângulo de contato

Para cada amostra realizou-se a medida estática do ângulo de contato, visto que os filmes com adição de ácido cítrico incharam no local de deposição da microgota e solubilizaram, inviabilizando a avaliação do ângulo de contato ao longo do tempo. Kurek, Galus e Debeaufort (2014) relatam que esse fato pode ter ocorrido devido a presença de glicerol na formulação, uma vez que este é um aditivo higroscópico. Além disso, em virtude de proteínas e carboidratos possuírem predisposição à hidrofobicidade, a interação água/filme pode ocasionar a alteração da superfície do filme (JESUS, 2020).

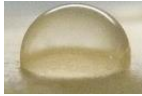

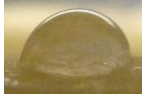





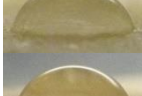

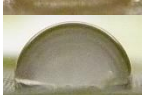

Levando em consideração a hidrofobicidade em  $\Theta < 90^\circ$  e a hidrofobicidade em  $\Theta > 90^\circ$ , a Tabela 8 apresenta como resultados o ângulo de contato médio para cada formulação de filme, estimando a afinidade de cada filme com a água.

Tabela 8 – Ângulo de contato

(continua)

Amostra	Ângulo de contato médio	Ângulo mínimo	Ângulo máximo	Figura
BR10	92,78	87,40	98,14	
BR20	97,39	95,07	99,16	
BR30	74,80	70,05	82,96	
BR40	79,54	70,06	89,71	
AC10 10	93,35	87,47	99,54	
AC10 20	96,65	92,50	103,46	
AC10 30	103,29	96,40	111,45	
AC10 40	90,98	76,69	99,15	
AC20 10	106,90	104,43	109,49	

(continuação)

Amostra	Ângulo de contato médio	Ângulo mínimo	Ângulo máximo	Figura
AC20 20	96,00	82,74	104,04	
AC20 30	110,29	108,48	113,74	
AC20 40	102,36	95,33	107,56	
AC30 10	101,09	100,13	102,36	
AC30 20	101,01	98,49	102,50	
AC30 30	100,96	96,78	104,23	
AC30 40	73,88	64,68	81,47	
AC40 10	87,53	83,66	92,53	
AC40 20	76,41	57,44	86,96	
AC40 30	74,36	69,78	80,19	
AC40 40	86,64	85,57	88,32	
Padrão	96,12	93,13	97,97	

Fonte: A autora (2023).

Os filmes do padrão, das amostras de BR10 e BR20, e das formulações com 10 % e 20 % (m/m) de ácido cítrico resultaram em um ângulo de contato maior que 90° e, embora alguns filmes tenham apresentado pontos de hidrofobicidade, a exceção não alterou a predominância hidrofóbica dos mesmos. A formulação AC30 40 e as amostras produzidas com 40 % (m/m) de ácido cítrico possuem caráter hidrofílicos na superfície da película, o que confirma o alto grau de solubilidade dessas formulações.

As amostras BR30 e BR40 são consideradas *outliers* por terem apresentado grau de solubilidade mediano e ângulo de contato menor que 90°, ou seja, possuem caráter hidrofóbico. Este comportamento pode estar associado ao efeito da energia

superficial e da tensão superficial, visto que, segundo Lima (2019), “na interface líquido-sólido as interações que ocorrem apresentam importância decisiva em fenômenos diversos como a adesão [...]”. Uma gota de água tende a forma esférica, pois esta é a forma geométrica que utiliza o menor estado de energia da molécula, utilizando um volume com o contato em uma menor área. O termo de molhabilidade de superfícies sólidas por líquidas também auxilia na compreensão da atração física entre superfícies neutras, onde uma molhabilidade eficaz acontece quando há o recobrimento das elevações e depressões da superfície sólida pelo líquido, deslocando o ar presente na área de contato. Segundo a equação Young-Dupré, as amostras BR 30 e BR 40 possuem molhabilidade parcial, em razão da relação indireta entre o ângulo de contato e a molhabilidade do líquido no sólido (LIMA, 2019).

Jesus (2020) relata um ângulo de contato de  $91,5^\circ$  para filmes produzidos a partir de soro de leite, gelatina, glicerol e quitosana, confirmando os valores obtidos para as amostras de branco. Os valores obtidos também são similares aos valores citados para filmes à base de gelatina, em torno de  $85^\circ$  a  $105^\circ$  (FLAKER *et al.*, 2015; WANG *et al.*, 2016).

### 4.1.3 Propriedades mecânicas

#### 4.1.3.1 Resistência à tração e alongamento na ruptura

Para a realização do teste de resistência à tração e alongamento na ruptura, as amostras foram selecionadas com base no teste do subitem 5.5.1.1 e, assim, o teste foi aplicado nas amostras com produzidas com 10 mL de solução, por terem espessura mais próxima ao padrão.

Na Tabela 9 estão apresentados os valores do módulo de Young ( $E$ ), alongamento na ruptura ( $\varepsilon_b$ ) e tensão na ruptura ( $\sigma_b$ ) do padrão, do branco e dos filmes produzidos a partir de soro de leite e gelatina com adição de ácido cítrico. Os dados para os filmes produzidos com 40 % (m/m) de ácido cítrico não foram obtidos devido à impossibilidade de manuseio da amostra durante o acoplamento da amostra no equipamento, visto que a formulação apresentou consistência pegajosa.

Tabela 9 – Resistência à tração e alongamento na ruptura

<b>Filme</b>	<b>Módulo de Young (MPa)</b>	<b>Alongamento na ruptura (%)</b>	<b>Tensão na ruptura (MPa)</b>
BR10	8,22	1,82	14,96
AC10 10	0,81	10,07	8,19
AC20 10	0,11	14,99	1,61
AC30 10	0,01	93,75	0,76
AC40 10	-	-	-
Padrão	0,20	40,13	8,08

Fonte: A autora (2023).

As discrepâncias entre os valores obtidos são resultantes das formulações de cada filme, ou seja, da sinergia entre os reagentes utilizados das características de cada componente.

Por meio das caracterizações vistas na Tabela 9, percebe-se a atuação do ácido cítrico como um plastificante devido às interações do agente com a água (umidade ambiente). Assim, o aumento da concentração de ácido cítrico nas amostras apresentou uma relação diretamente proporcional ao alongamento na ruptura e inversamente proporcional ao módulo de Young e à tensão na ruptura. Resultados com valores baixos de tensão na ruptura e do módulo de Young indicam característica flexível aos filmes resultando, conseqüentemente, no aumento do estiramento do filme.

Relacionando o branco com a literatura, Jesus (2020) encontrou valores próximos do módulo de Young e da tensão na ruptura e valores superiores do alongamento na ruptura para filmes produzidos com os mesmos reagentes. Kaewprachu *et al.* (2015) produziram um filme à base de concentrado da proteína soro de leite (WPC) e glicerina, tendo encontrado um valor muito próximo de alongamento na ruptura (0,84 %) e um valor inferior para a tensão na ruptura (6,14 MPa). Filmes produzidos à base de WPC, sorbato de potássio e cera de abelha também apresentaram valores muito próximos para o alongamento na ruptura e valores inferiores para a tensão na ruptura (SOAZO; RUBIOLO; VERDINI, 2011). Scopel (2020) relata tensões de ruptura para filmes produzidos a partir de gelatina de resíduo de couro curtido ao cromo muito semelhantes aos encontrado para o padrão e para a amostra AC10 10.

A característica de alongamento na ruptura foi a grandeza elencada como a principal na comparação entre os filmes produzidos e o padrão, visto que, na aplicação



sugerida, o filme se tornará um “envelope” com as bordas unidas por meio do aquecimento do filmes. Este envelope será aberto totalmente para retirada do absorvente externo feminino e, para isso, o filme não precisa alongar demasiadamente. O filme AC20 10 apresentou o resultado mais próximo em relação ao padrão, seguido pelos filmes AC30 10, AC10 10 e, por último, o BR10.

#### 4.1.4 Propriedades morfológicas

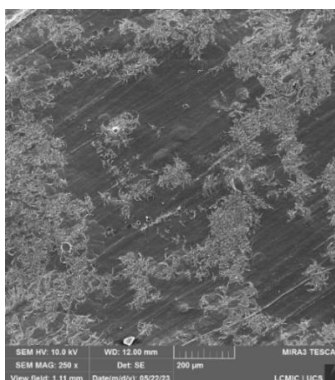
##### 4.1.4.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV) e Espectroscopia por energia dispersiva (EDS)

Para a avaliação da microscopia eletrônica de varredura dos filmes à base de soro de leite e gelatina com adição de ácido cítrico, também foi realizada a seleção das amostras produzidas com 10 mL de solução para serem analisadas com base no teste do subitem 5.5.1.1.

As Figuras 17, 18, 19, 20 e 21 apresentam as micrografias das superfícies a 10 quilovolts (kV) com magnificação de 250 vezes do padrão, da amostra BR10 e das amostras de formulações AC10 10, AC20 10, AC30 10 e AC40 10, respectivamente.

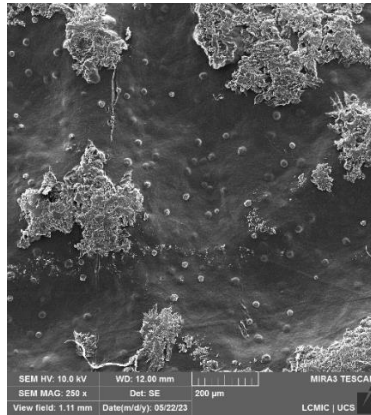
Através da análise foi possível verificar que todas os filmes produzidos possuem estruturas densas, independente da composição. As amostras produzidas com ácido cítrico na formulação evidenciam o crescimento de um volume.

Figura 17 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra BR10



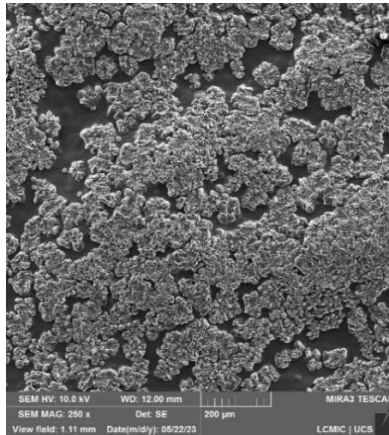
Fonte: A autora (2023).

Figura 18 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra AC10 10



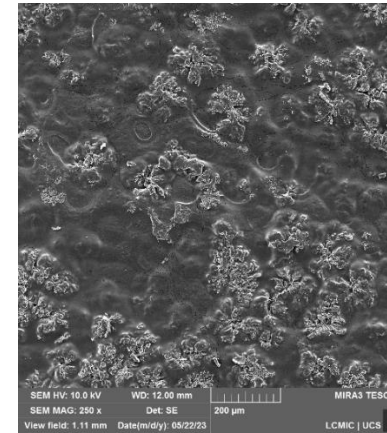
Fonte: A autora (2023).

Figura 19 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra AC20 10



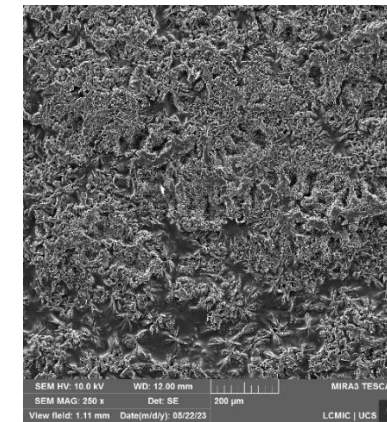
Fonte: A autora (2023).

Figura 20 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra AC30 10



Fonte: A autora (2023).

Figura 21 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra AC40 10

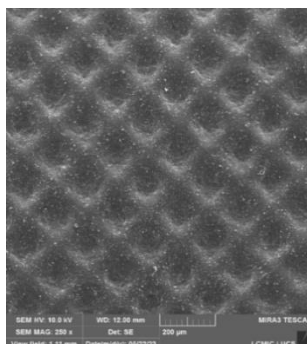


Fonte: A autora (2023).

A adição de reticulante nas formulações evidenciou o preenchimento dos espaços vazios, sugerindo uma possível cristalização. Segundo Morais (2007), o mecanismo de cristalização é influenciado pela concentração e/ou excesso do soluto na solução, sendo que o crescimento do cristal ocorre pelo transporte de íons do soluto para a superfície.

Grãos presentes em alguns filmes sugerem a incompleta solubilidade das reagentes e pequenas discrepâncias nos filmes podem estar atribuídas ao glicerol e impurezas presentes nos sólidos que compõem as formulações (JESUS, 2020).

Figura 22 – Micrografia de superfície com magnificação de 250 X da amostra padrão

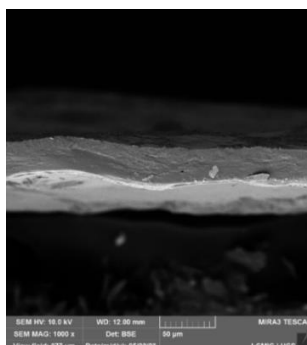


Fonte: A autora (2023).

A amostra padrão apresenta uma superfície densa, uniforme e homogênea, com uma quantidade baixa de poros, conforme apresentado na Figura 22, sugerindo a inexistência de forças de ligações.

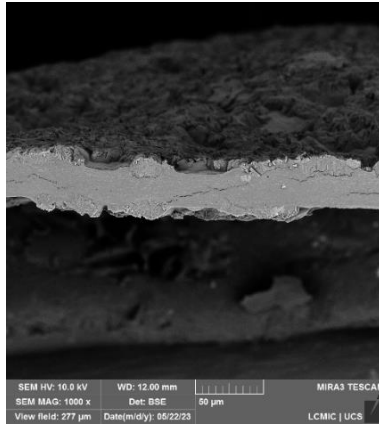
As Figuras 23, 24, 25, 26 e 27 apresentam as micrografias das seções transversais a 10 kV e com magnificação de 1000 vezes das amostras BR10, AC10 10, AC20 10, AC30 10 e AC40 10, respectivamente.

Figura 23 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra BR10



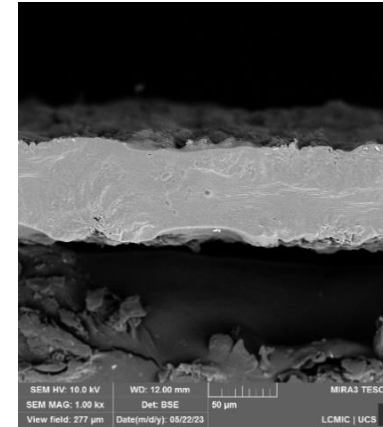
Fonte: A autora (2023).

Figura 24 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC10 10



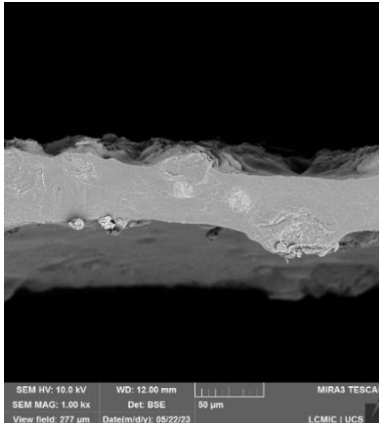
Fonte: A autora (2023).

Figura 26 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC30 10



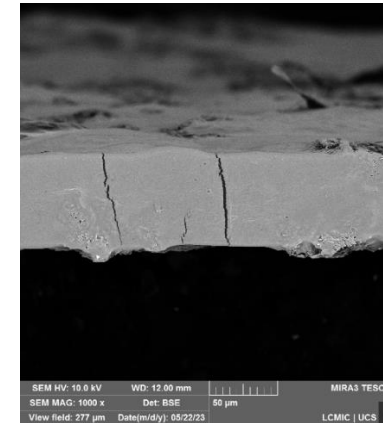
Fonte: A autora (2023).

Figura 25 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC20 10



Fonte: A autora (2023).

Figura 27 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra AC40 10

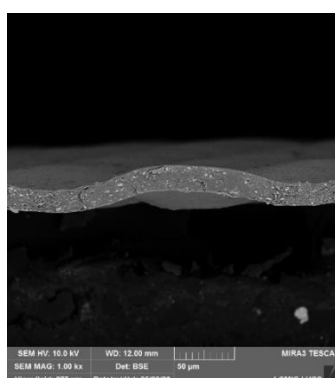


Fonte: A autora (2023).

De uma forma geral, as micrografias possuem características semelhantes de filmes rugosos por causa do crescimento do volume observado na microscopia de superfície, bem como a presença de algumas bolhas. As micrografias também revelam o aumento da espessura do filme conforme há o aumento da concentração de ácido cítrico nas amostras. As rachaduras aparentes nas amostras AC10 10 e AC40 10 podem se dar por duas razões: pode ter sido gerado durante a fratura da amostra com nitrogênio líquido ou o excesso de ácido cítrico pode ter ocasionado a cristalização do filme, tornando-o frágil.

A Figura 28 mostra a Micrografia da seção transversal a 10 kV e com magnificação de 1000 X do padrão e também revela um filme bastante uniforme.

Figura 28 – Micrografia da seção transversal com magnificação de 1000 X da amostra padrão



Fonte: A autora (2023).

Os resultados da caracterização elementar, realizada por meio do método de EDS, estão apresentados no Apêndice A, sendo que o ouro deve ser desconsiderado, visto que o elemento foi depositado nas amostras para metalização das mesmas, conforme descrito no item 4.5.3.1.

Todas as amostras apresentaram alto teor de carbono, seguido por oxigênio, além dos elementos indicados a seguir. O padrão apresenta níveis de cálcio, titânio, silício e alumínio, confirmando a presença da matéria-prima PCW, citado no item 3.6.2. As amostras BR10 e AC10 10 contêm os elementos potássio, cálcio, sódio, enxofre, fósforo e cloro em diferentes proporções. A amostra AC20 10 apresenta potássio, sódio, cálcio e enxofre. A amostra AC30 10 possui os elementos potássio, sódio, cálcio, enxofre e fósforo. Por fim, a amostra AC40 10 é composta por potássio, cálcio e sódio.

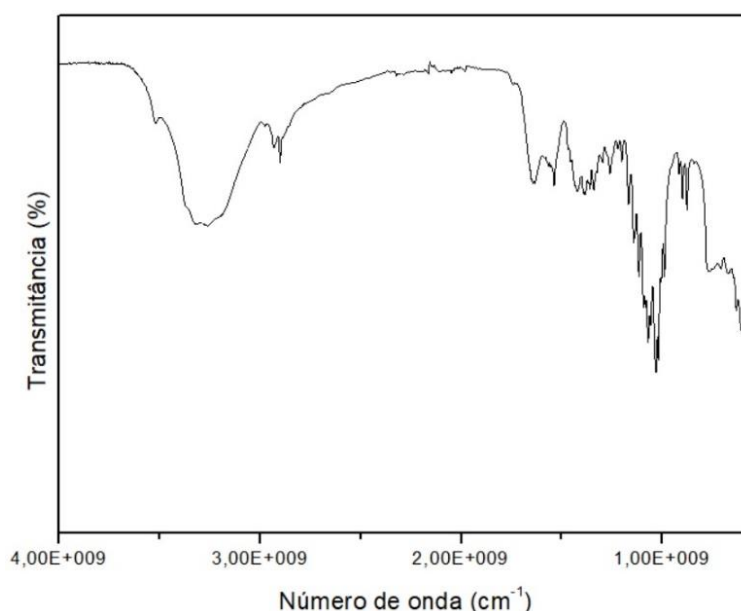
## 4.1.5 Composição química

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

A partir do espectro FTIR para o soro de leite, apresentado na Figura 29, percebe-se a presença de bandas entre 1220 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , representando grupos funcionais da lactose, e bandas entre 1700 e 1480  $\text{cm}^{-1}$ , representando grupos funcionais de proteínas (SOLÍS-OBA *et al.*, 2011). Os carboidratos estão representados nas bandas em torno de 1200 e 950  $\text{cm}^{-1}$ , resultantes de vibrações de C-C, C-O e C-H (WANG; BAO; CHEN, 2013).

Bandas correspondentes a amidas também foram observadas. Na região de 1700 e 1600  $\text{cm}^{-1}$  há amidas I, as quais são induzidas pelo alongamento e vibração do peptídeo carbonil, instigado pela ligação de hidrogênio. Bandas em torno de 1530  $\text{cm}^{-1}$  são relacionadas ao grupo amidas II e correspondem às vibrações de ligações peptídicas de proteínas. O grupo amidas III é expresso na região de 1300 a 1200  $\text{cm}^{-1}$  e está associada à vibração e alongamento de C-N (JIA *et al.*, 2016).

Figura 29 – FTIR do soro de leite em pó



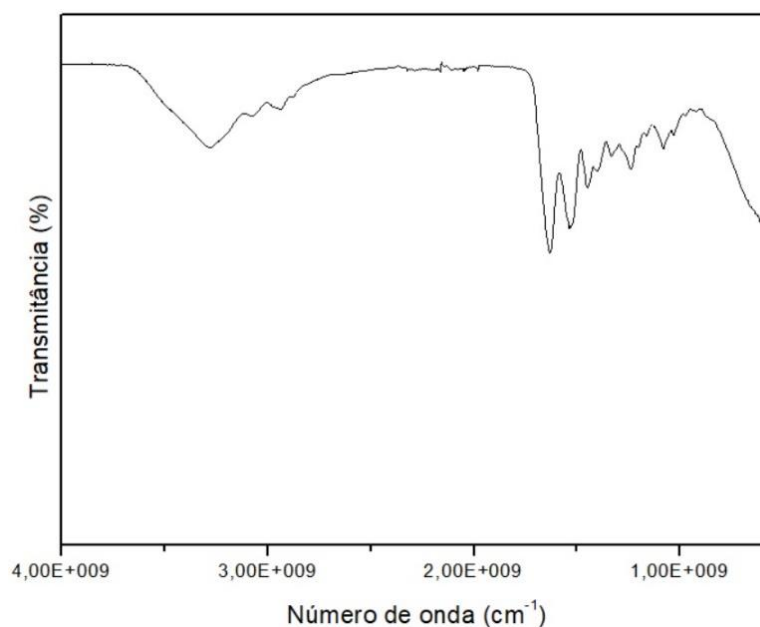
Fonte: A autora (2023).

A Figura 30 apresenta o espectro FTIR da gelatina, o qual também apresenta bandas em torno de 1650  $\text{cm}^{-1}$ , correspondente à amida I. Bandas em torno de 1530  $\text{cm}^{-1}$  aparecerem devido ao estiramento de C-N e de vibrações no plano de N-H,

também sendo correspondente à amida II. A banda próxima à  $1490\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento de O-H (JESUS, 2020).

Dentro desta faixa, as bandas de intensidades mais altas são observadas em  $3260$  e  $3270\text{ cm}^{-1}$  para o soro de leite em pó e a gelatina, respectivamente, o que pode estar relacionado ao alongamento e vibração de -OH e -NH (JESUS, 2020).

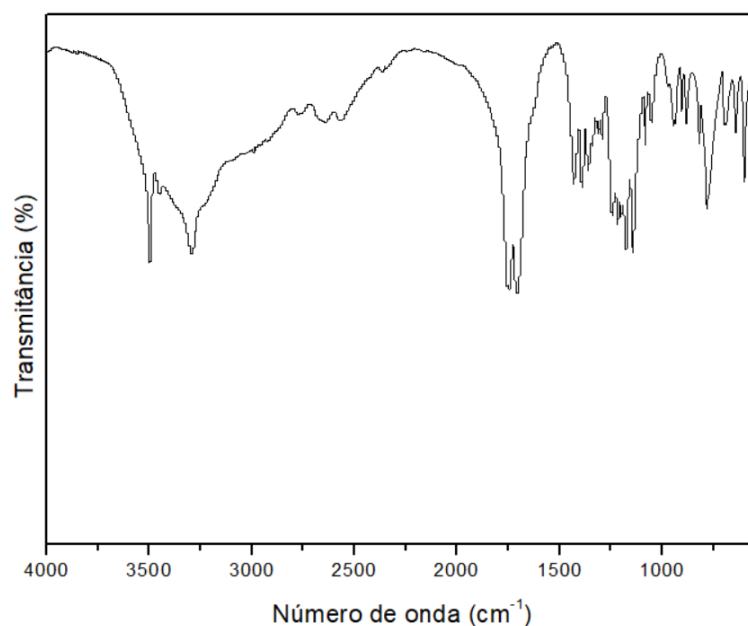
Figura 30 – FTIR da gelatina



Fonte: A autora (2023).

O FTIR do ácido cítrico é apresentado na Figura 31 abaixo. Como característica comumente observada em ácidos, uma banda larga na região entre  $3600$  e  $2800\text{ cm}^{-1}$  está sobreposta à picos duplos, referentes à presença de O-H e ao estiramento C-H, respectivamente. Além disso, bandas em torno de  $1270$  e  $1100\text{ cm}^{-1}$ , além de uma banda estreita em  $780\text{ cm}^{-1}$  indica a possível presença de  $\text{CH}_2$ . Dabove (2013) relata que a reação de poliesterificação é reconhecida por meio da redução da presença de bandas na região das hidroxilas livres, entre  $3200$  e  $3600\text{ cm}^{-1}$ , e na região de ácidos carboxílicos, entre  $1680$  e  $1690\text{ cm}^{-1}$ , bem como a presença do pico de absorbância na região de  $1720$  e  $1730\text{ cm}^{-1}$ .

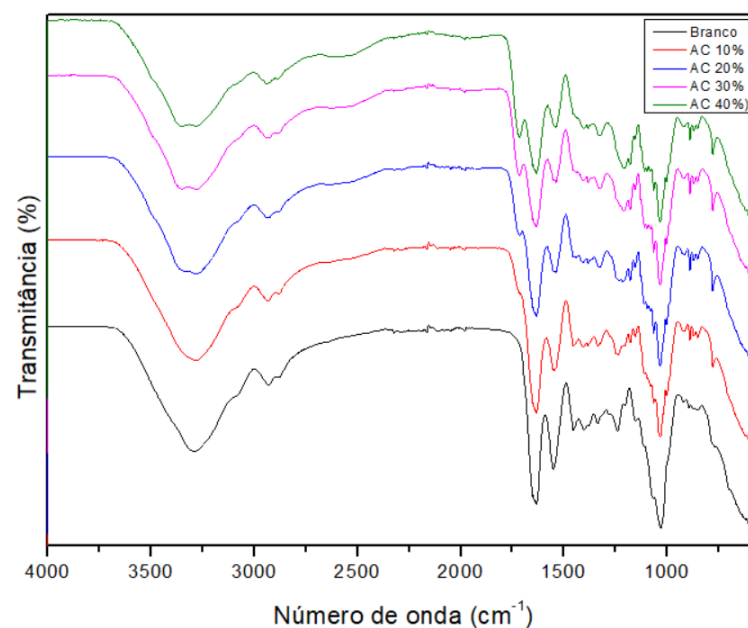
Figura 31 – FTIR do ácido cítrico



Fonte: A autora (2023).

A Figura 32 apresenta o espectro FTIR para os filmes produzidos a partir de soro de leite e gelatina com adição de glicerol e quitosana nas mesmas proporções e adição de ácido cítrico em diferentes proporções em base mássica. Os espectros das cinco amostras apresentam bandas posicionadas nas mesmas regiões, assim, percebe-se que a incorporação do reticulante não altera de forma importante o espectro de FTIR.

Figura 32 – FTIR das amostras produzidas a partir de soro de leite e gelatina



Fonte: A autora (2023).



A região em torno de 3000 a 3600  $\text{cm}^{-1}$  apresenta bandas correspondentes aos grupos -OH e -NH, os quais têm capacidade de ligação de um hidrogênio com a ligação peptídica da proteína através do grupo carbonila (GUERRERO *et al.*, 2011). Segundo Jesus (2020), o alongamento e vibração dos grupos -OH e -NH nos espectros do soro de leite em pó e da gelatina em pó fazem com que suas bandas possuam intensidades mais altas em comparação à dos filmes. Jesus (2020) ainda relata que “essa mudança sugere que as ligações de hidrogênio ocorrem entre o grupo amino e -OH das moléculas de proteína”, indicando redução da hidrofiliabilidade, visto que os grupos -OH livres de gelatina estão associados às ligações de hidrogênio, de modo que fiquem menos expostos à hidratação (TIEN *et al.*, 2000).

Amidas são identificadas nas bandas localizadas em torno de 1500 e 1725  $\text{cm}^{-1}$ . A região próxima a 1625  $\text{cm}^{-1}$ , aqui indicada como amida I, indica a presença de grupo amida C-N e, sobretudo, a presença do estiramento da ligação C=O. Já a região próxima a 1525  $\text{cm}^{-1}$  indica a presença de deformação angular no plano de N-H e o estiramento da ligação C-N.

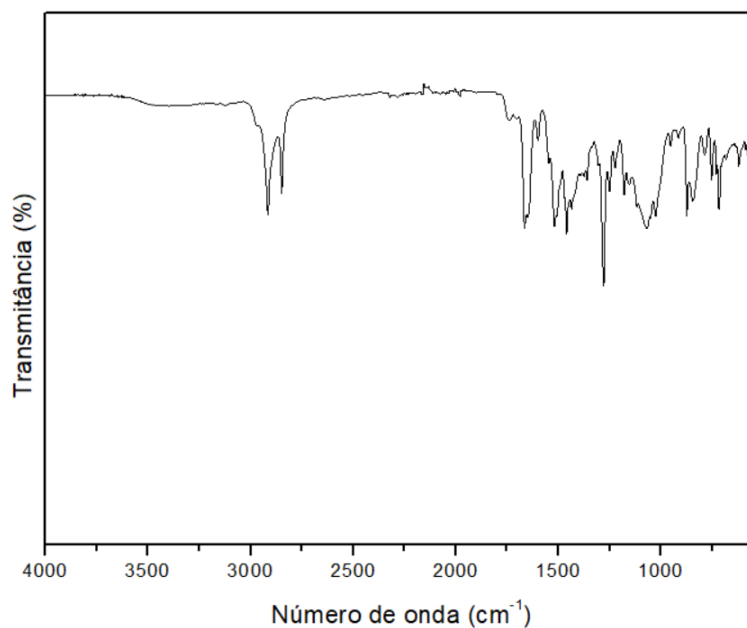
As bandas em torno de 800 e 1150  $\text{cm}^{-1}$  estão relacionadas às vibrações axiais da ligação C-C e C-O do agente plastificante (OLIVEIRA *et al.*, 2019; RAMOS *et al.*, 2013). Abedinia *et al.* (2018) e Oliveira *et al.* (2019) relatam que a banda formada em torno de 1050  $\text{cm}^{-1}$  indica interação entre o grupo OH do glicerol e as proteínas do filme.

Os espectros dos filmes produzidos se demonstraram muito semelhantes aos espectros do soro de leite e da gelatina. A predominância da influência provém da gelatina, observada entre as bandas de 3750 a 1500  $\text{cm}^{-1}$ , enquanto que a semelhança com o soro de leite em pó pode ser observada na região de *fingerprint*, a partir de 1500  $\text{cm}^{-1}$ .

A presença de ácido cítrico nas amostras resulta em alterações sutis, sendo relatado por Shi *et al.* (2007) a esterificação parcial durante a mistura e o aumento do grau de esterificação conforme há o aumento do teor de ácido cítrico adicionado quando estudadas amostras de amido de milho plastificado apenas com glicerol e plastificado com glicerol e ácido cítrico. Uma possível ligação de C-O pode ser observada pela presença de uma banda larga entre 1280 e 1160  $\text{cm}^{-1}$  e aumento da altura do pico na região entre 1710 e 1720  $\text{cm}^{-1}$  pode sugerir o aumento do número de ligações do tipo éster (SHI *et al.*, 2007)

A Figura 33 acima apresenta o espectro da amostra padrão, sendo que a predominância de bandas acontece na região de *fingerprint* que se estende de 1800 a 400  $\text{cm}^{-1}$ .

Figura 33 – FTIR do padrão



Fonte: A autora (2023).

A presença da ligação Si-H é indicada por bandas quase imperceptíveis na região entre 2300 e 2100  $\text{cm}^{-1}$ , além das bandas entre 950 e 800  $\text{cm}^{-1}$ , confirmando a presença da matéria-prima PCW. Os filmes produzidos e o padrão sintético não possuem semelhanças aparentes.

#### 4.1.6 Estabilidade térmica

##### 4.1.6.1 Termogravimetria (TGA) e Termogravimetria derivada (DTG)

Os valores de temperatura de temperatura inicial de decomposição ( $T_d$ ), temperatura máxima de decomposição ( $T_{máx}$ ), perda de massa em porcentagem e resíduo à 800  $^{\circ}\text{C}$  das amostras dos reagentes são apresentados na Tabela 10.

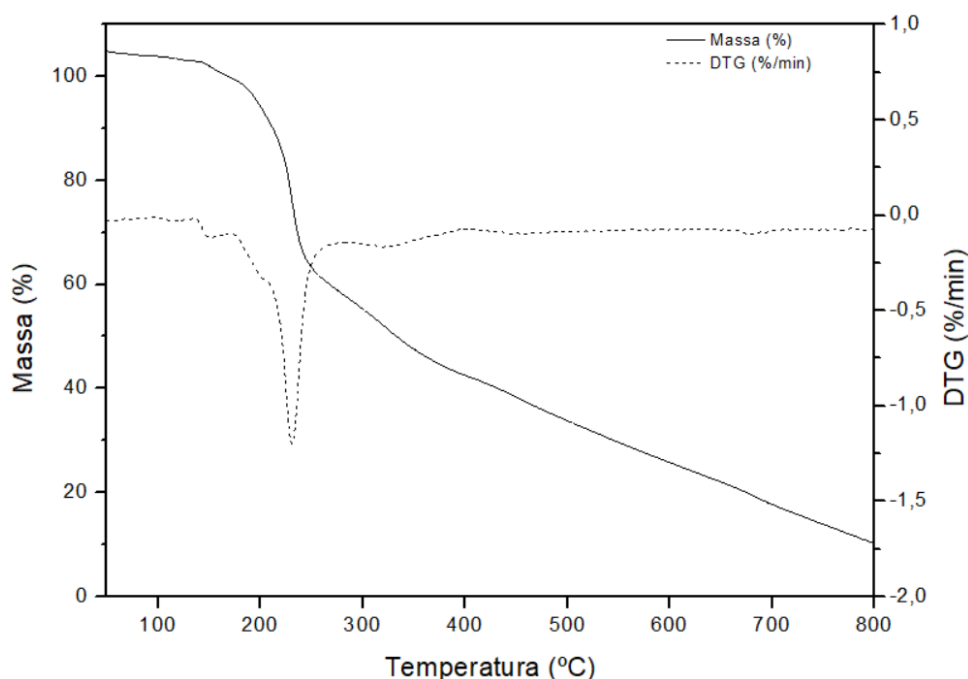
Tabela 10 – Leituras termogravimétricas dos reagentes

Amostra	T <sub>d</sub> (°C)	T <sub>máx</sub> (°C)	Perda de massa (%)	Resíduo à 800 °C (%)
Soro de leite em pó	209,10	253,25	-90,54	9,11
Gelatina	275,86	362,72	-100	0,00
Ácido cítrico	200,42	228,92	-98,21	2,41

Fonte: A autora (2023).

Os resultados obtidos para os reagentes, apresentados nas Figuras 34, 35 e 36 estão associados à pureza e composição química da amostra de reagente. A degradação de todos os reagentes aconteceu em temperaturas superiores a 200 °C, logo, conclui-se que os materiais são termicamente estáveis até 200°C e, a partir desta temperatura, os filmes iniciam um processo de degradação mais acelerado.

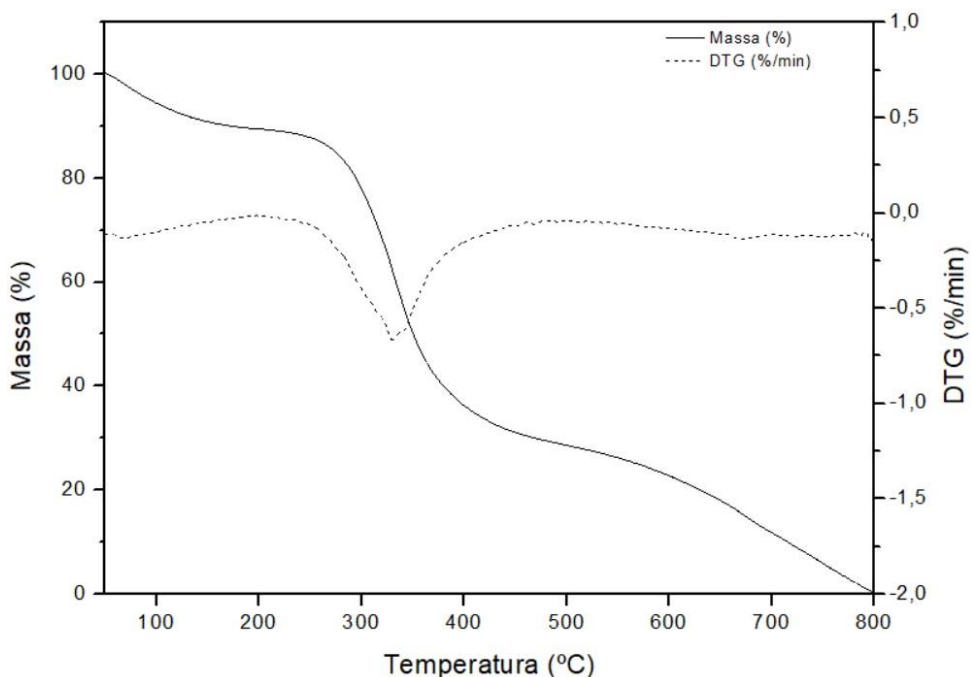
Figura 34 – Curvas de TGA e DTG do soro de leite em pó



Fonte: A autora (2023).

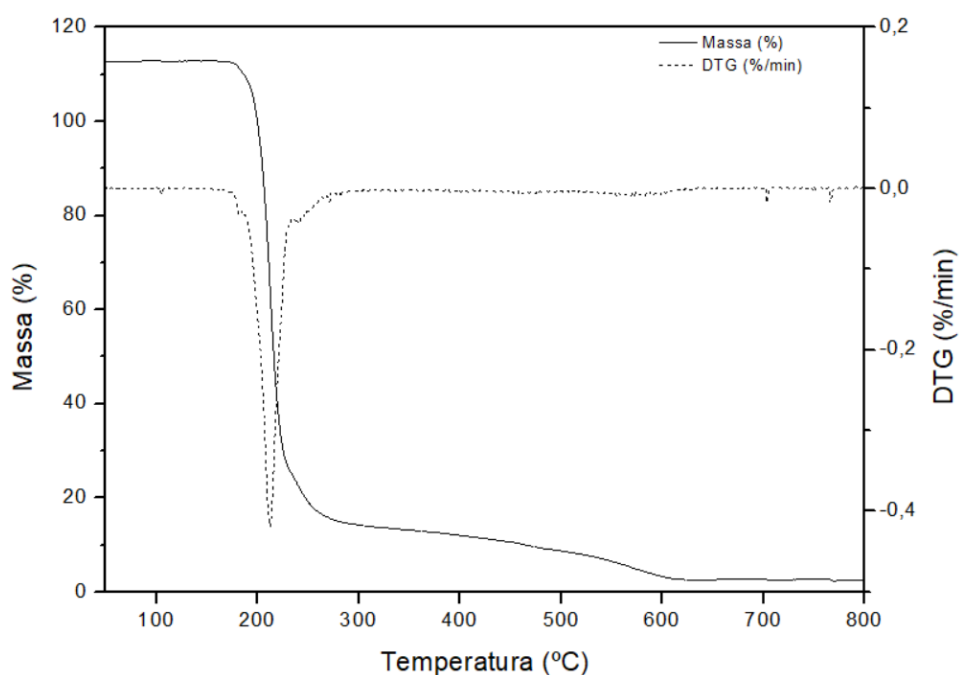
O termograma do soro de leite, Figura 34, elucida a presença três etapas de degradação, sendo a primeira associada à perda de umidade do material, a qual acontece até cerca de 200 °C. A decomposição dos polissacarídeos é o responsável pela segunda etapa. A última degradação está relacionada à decomposição das proteínas do soro de leite (JESUS, 2020).

Figura 35 – Curvas de TGA e DTG da gelatina



Por sua vez, a gelatina apresentou apenas duas etapas de degradação, sendo a primeira também referente à perda de umidade do material, a qual acontece até próximo a  $T_d$  do material (275,86 °C), e a segunda etapa está relacionada à decomposição da amostra de reagente, conforme visto na Figura 35.

Figura 36 – Curvas de TGA e DTG do ácido cítrico



A amostra de ácido cítrico apresenta uma primeira etapa de degradação bem definida e uma segunda que ocorre de forma gradual logo após o fim da primeira etapa, conforme a Figura 36. O ácido cítrico inicia se decompondo lentamente até sua temperatura de fusão, em torno de 156 °C, tendo a taxa de decomposição acelerada quando essa temperatura é ultrapassada. Um aumento brusco da taxa de perda de massa é visto em torno de 200 °C com uma perda de massa próximo a 80 %. Após, a taxa de decomposição diminui novamente de forma gradual.

Esse padrão também é observado por Barbooti e Al-Sammerrai (1986), tendo picos em temperaturas próximas. Wyrzykowski *et al.* (2010) relatam que a decomposição do ácido cítrico inicia antes da fusão da substância, ocorrendo em uma única etapa significativa.

Os parâmetros obtidos a partir da termogravimetria do padrão e dos filmes produzidos à base de soro de leite e gelatina sem e com adição do reticulante estão apresentados na Tabela 11. É importante ressaltar que durante o processo de elaboração dos filmes, as temperaturas  $T_d$  e  $T_{máx}$  não são alcançadas, impedindo a ocorrência de alterações e fenômenos associados à degradação térmica dos reagentes.

Tabela 11 – Parâmetros obtidos a partir da termogravimetria

<b>Amostra</b>	<b><math>T_d</math> (°C)</b>	<b><math>T_{máx}</math> (°C)</b>	<b>Perda de massa (%)</b>	<b>Resíduo à 800 °C (%)</b>
BR	155,62	344,12	- 74,85	24,74
AC10	155,80	370,13	- 78,49	21,02
AC20	148,08	327,08	- 78,40	21,37
AC30	138,43	387,79	- 78,97	21,08
AC40	150,71	337,17	- 79,81	20,11
Padrão	439,83	482,37	-93,65	2,406

Fonte: A autora (2023).

Baseado nos dados termogravimétricos apresentados, é possível verificar que todos os filmes produzidos com diferentes concentrações de ácido cítrico possuem comportamentos semelhantes, sendo que a adição do reticulante influenciou a diminuição da  $T_d$  e o aumento da perda de massa. A diminuição da estabilidade térmica pode estar relacionada à redução da interação entre as proteínas causada pela adição do ácido cítrico, o qual provavelmente estabiliza a estrutura da rede polimérica (JESUS, 2020).

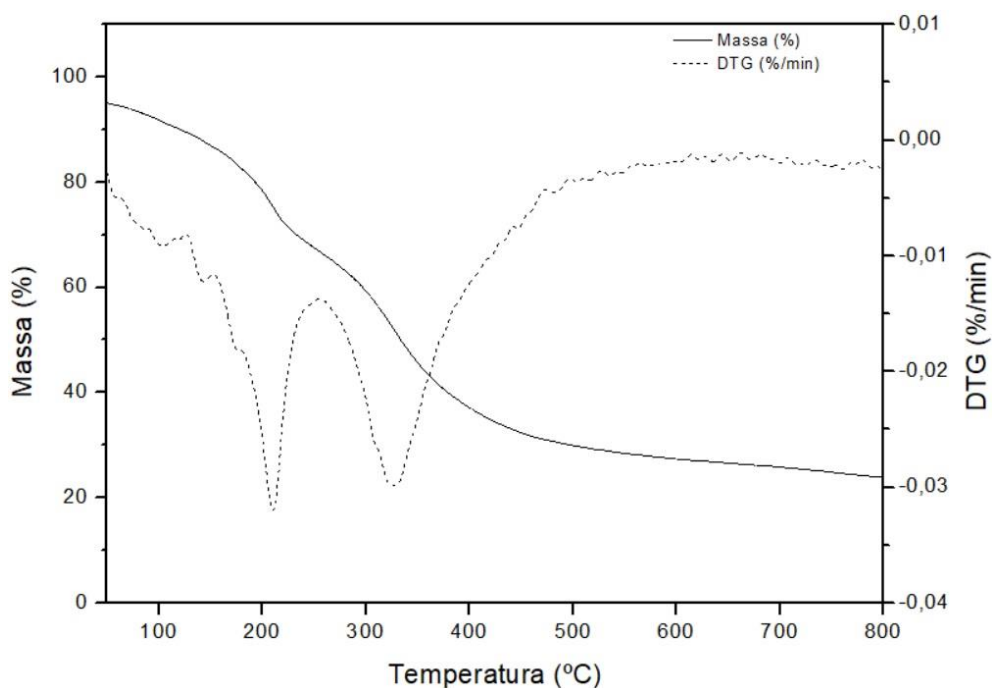
Três etapas de degradação também podem ser analisadas a partir dos termogramas dos filmes produzidos a partir de soro de leite e gelatina, apresentados nas Figuras 37, 38, 39, 40 e 41 revelando semelhanças em relação ao comportamento do termograma do soro de leite.

Apresentando redução de massa em torno de 15 % para os filmes BR, AC10 e AC20 e em torno de 40 % para os filmes AC30 e AC40, a primeira etapa de degradação pode estar relacionada à perda de água livre adsorvida sobre os filmes (RHIM; PARK; HA, 2013).

A segunda etapa tem seu início em 160 °C, dependendo da amostra, e finaliza em torno de 230 °C. Pelo fato de a  $T_d$  do glicerol estar em sintonia com essas temperaturas, essa etapa de decomposição pode dizer respeito ao glicerol incorporado à matriz polimérica (SHANKAR *et al.*, 2015).

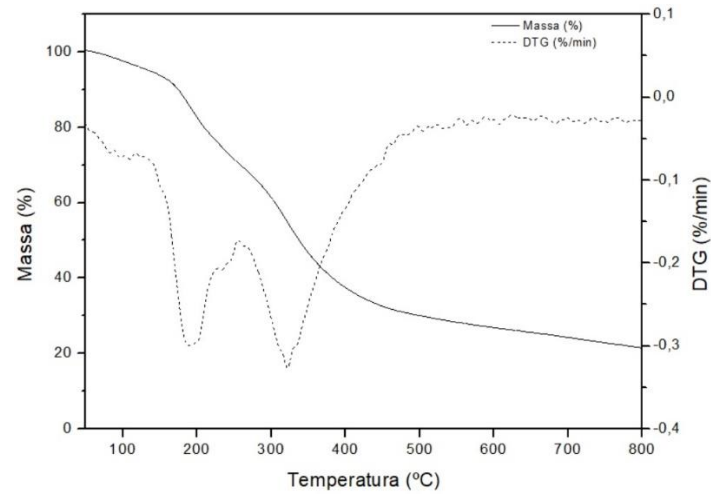
A última etapa inicia a partir de 250 °C até o final do teste (800 °C) e está relacionada, principalmente, à degradação do soro de leite e da gelatina, resultando em uma degradação completa da parte orgânica e a geração de resíduos compostos de material orgânico (JESUS, 2020).

Figura 37 – Curvas de TGA e DTG da amostra BR



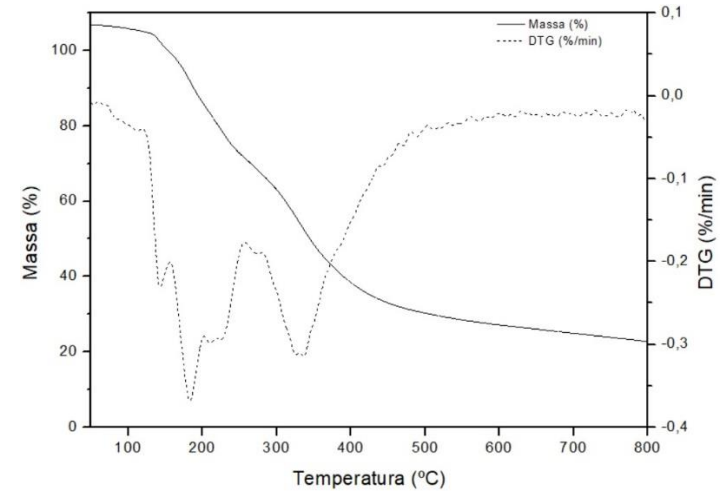
Fonte: A autora (2023).

Figura 38 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC10



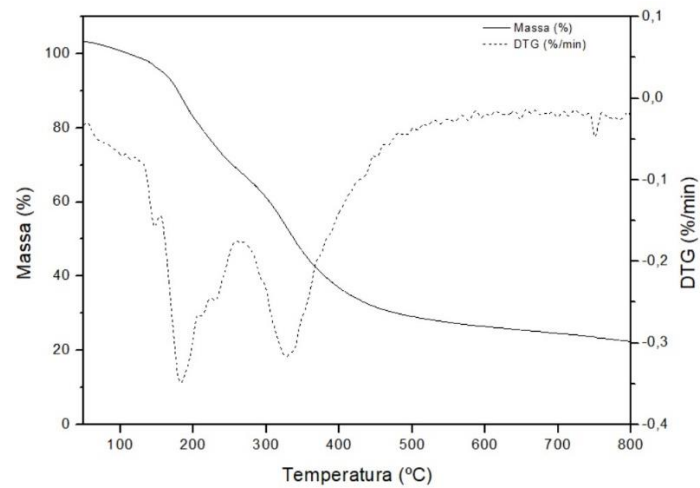
Fonte: A autora (2023).

Figura 40 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC30



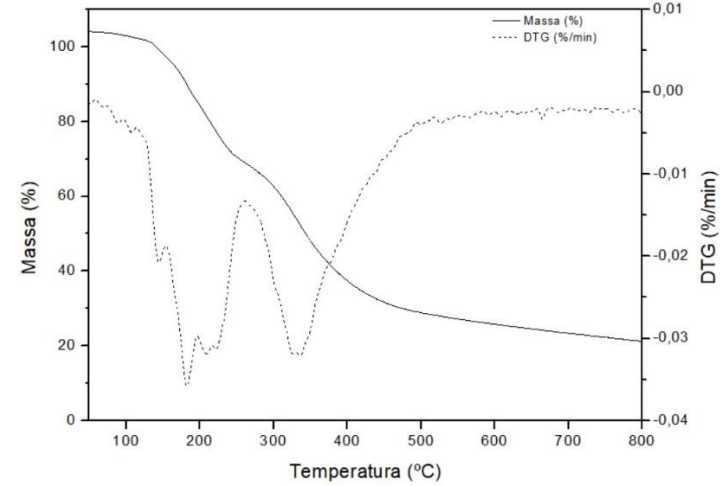
Fonte: A autora (2023).

Figura 39 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC20



Fonte: A autora (2023).

Figura 41 – Curvas de TGA e DTG da amostra AC40

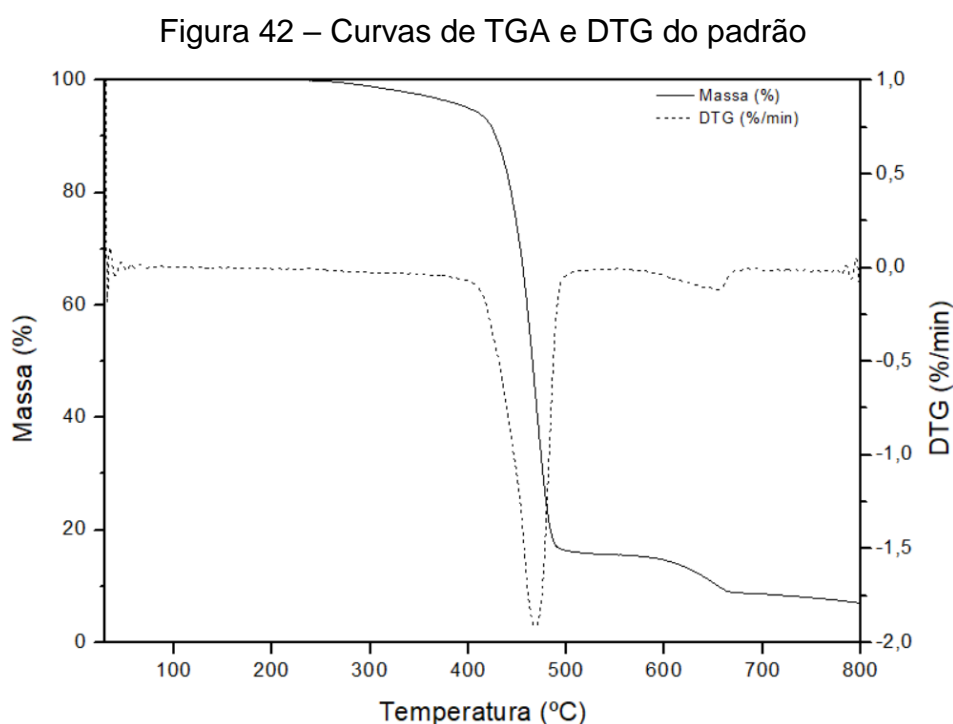


Fonte: A autora (2023).

De acordo com RAMOS *et al.* (2013), a presença de uma única temperatura inicial de decomposição,  $T_d$ , sugere a compatibilidade entre os reagentes selecionados para a composição dos filmes. O percentual de resíduos dos filmes à 800 °C foi calculada entre 20 % e 25 %.

Na literatura também são encontrados filmes produzidos à base de soro de leite e/ou gelatina, os quais apresentam o mesmo padrão de três etapas de decomposição térmica e apenas uma  $T_d$  (JESUS, 2020; SHANKAR *et al.*, 2015; RAMOS *et al.*, 2013). A exemplo disso, Jesus (2020) obteve valores semelhantes para a  $T_d$  e valores levemente menores para  $T_{máx}$  e para a perda de massa. Shi *et al.* (2007) relatam a diminuição da perda de massa quando comparados filmes produzidos à base de amido termoplástico plastificado apenas com glicerol e plastificado com glicerol e ácido cítrico.

A Figura 42 apresenta o termograma para a amostra padrão produzido sinteticamente, o qual apresenta um evento térmica bem definido e um segundo evento, o qual acontece de forma mais lenta. A primeira etapa de degradação também pode estar relacionada à perda de água do material e tem início próximo a 250 °C, tendo fim em torno de 500 °C. A segunda etapa inicia em torno de 575 °C e estabiliza em torno de 675 °C.



Fonte: A autora (2023).



Comparando todos os filmes analisados, o padrão é o filme que apresentou maior estabilidade térmica e perda de massa, sendo que os demais filmes produzidos à base de soro de leite e gelatina sem e com adição de ácido cítrico apresentaram comportamentos muito semelhantes para as duas características analisadas.

#### 4.1.6.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) é importante para a verificação da mobilidade das cadeias. Os polímeros que estiverem abaixo da sua  $T_g$  apresentam um comportamento sólido rígido e, por muitas vezes, frágil. Já aqueles que estiverem acima da  $T_g$ , possuem estrutura amorfa flexível. As  $T_g$  das amostras de soro de leite em pó e de gelatina são próximas entre si, mas a  $T_g$  do ácido cítrico é bastante distante das temperaturas das matérias-primas, conforme apresentado na Tabela 12.

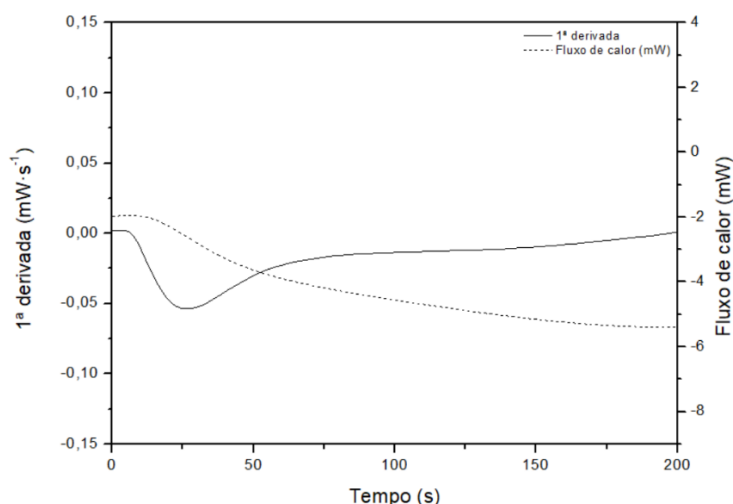
Tabela 12 – Temperaturas de transição vítrea dos reagentes

Amostra	Temperatura de transição vítrea (°C)
Soro de leite em pó	19,59
Gelatina	23,70
Ácido cítrico	0,73

Fonte: A autora (2023).

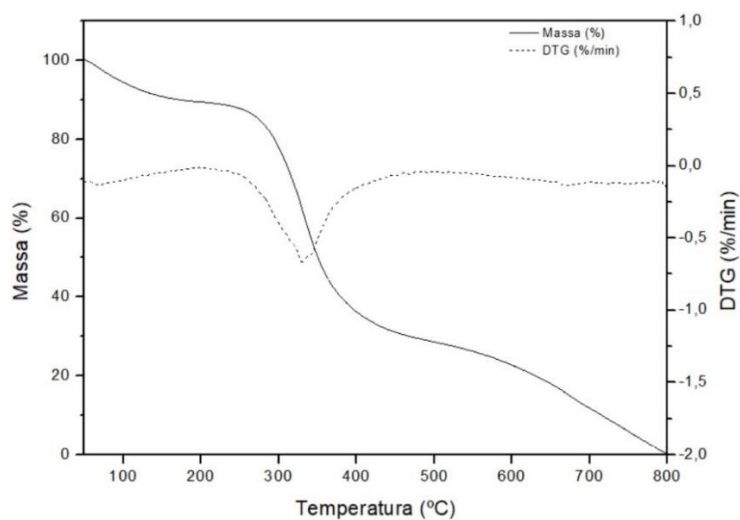
As Figuras 43 e 44 apresentam o pico de  $T_g$  para o soro de leite em pó e gelatina respectivamente, sendo que os gráficos completos são apresentados no Apêndice B.

Figura 43 – Curva de DSC do soro de leite em pó



Fonte: A autora (2023).

Figura 44 – Curva de DSC da gelatina

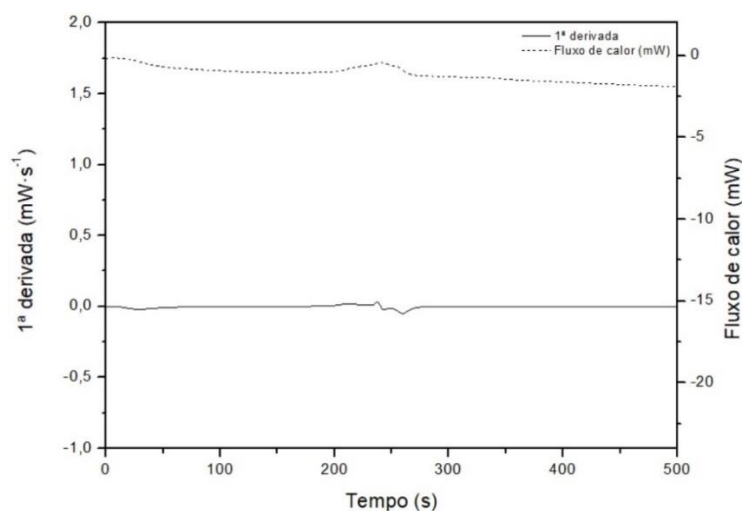


Fonte: A autora (2023).

Não foram observados picos relacionados com a fusão ou cristalização entre as temperaturas de 25 °C e 110 °C, sugerindo que as amostras estão no estado amorfo ou que degradam antes de fundir. Jesus (2020) cita a temperatura de transição vítrea para o soro de leite em torno de 32,8 °C e para a gelatina 31,1 °C, estando ligeiramente mais elevadas, mas ainda assim próximas às temperaturas encontradas.

O DSC para a amostra de ácido cítrico é observado na Figura 45.

Figura 45 – Curva de DSC do ácido cítrico



Fonte: A autora (2023).

A temperatura de transição vítrea de 0,73 °C é a menor entre os reagentes utilizados. Lu *et al.* (1997) relatam  $T_g$  de -25 °C para amostras de ácido cítrico amorfo com 8,6 % de água residual e  $T_g$  de 11 °C para amostras de ácido cítrico seco. A

divergência entre autores se dá pelo fato de o ácido cítrico ser um sólido amorfo, tendo a sua temperatura de transição vítrea variada dependendo da pureza e das condições de medição.

Os valores de temperatura de transição vítrea das amostras do filme padrão e dos filmes produzidos a base de soro de leite e gelatina sem e com adição de ácido cítrico são apresentados na Tabela 13.

Tabela 13 – Temperaturas de transição vítrea dos filmes

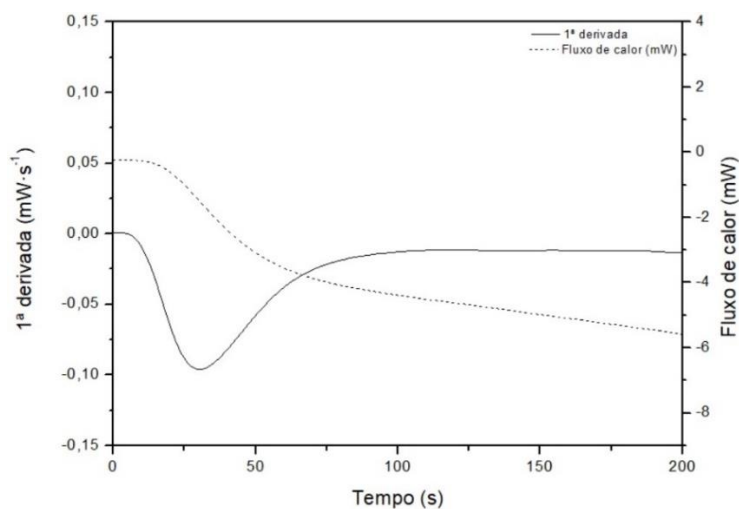
<b>Amostra</b>	<b>Temperatura de transição vítrea (°C) (T<sub>g</sub>)</b>
BR	22,35
AC10	19,89
AC20	19,75
AC30	19,82
AC40	21,43
Padrão	23,27

Fonte: A autora (2023).

A temperatura de transição vítrea da amostra BR é a mais elevada entre os filmes produzidos à base de soro de leite e gelatina e, mesmo sendo uma sutil diferença, o comportamento dos filmes revela a diminuição da  $T_g$  com a adição do ácido cítrico.

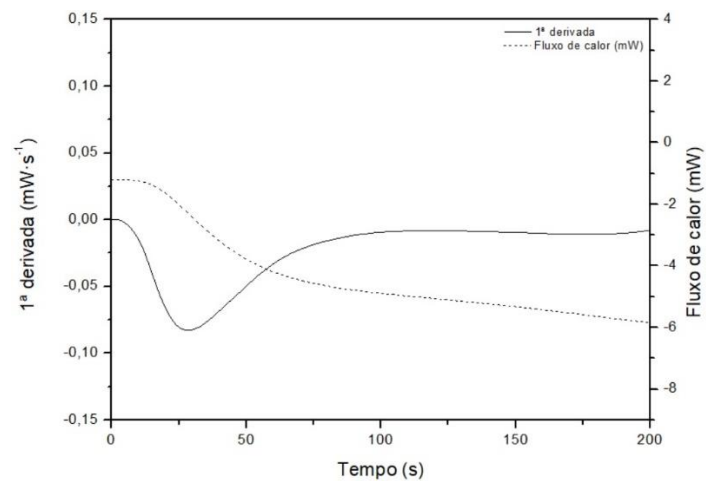
As Figuras 46, 47, 48, 49 e 50 abaixo apresentam a calorimetria exploratória diferencial dos filmes produzidos com soro de leite e gelatina, sendo que os termogramas completos são apresentados no Apêndice B.

Figura 46 – Curva de DSC da amostra BR



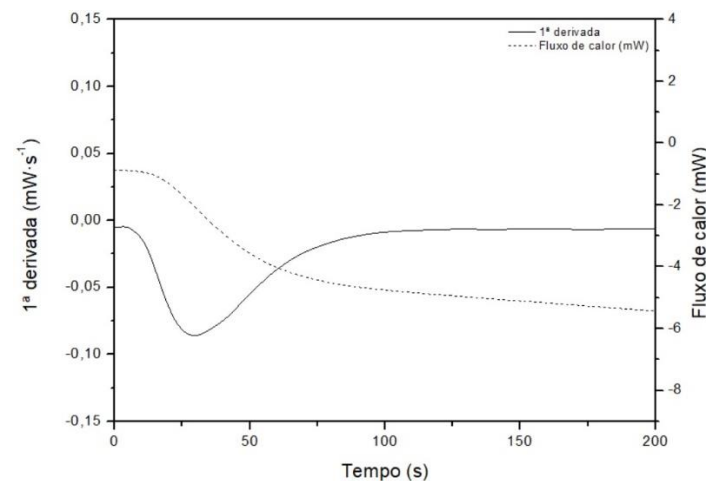
Fonte: A autora (2023).

Figura 47 – Curva de DSC da amostra AC10



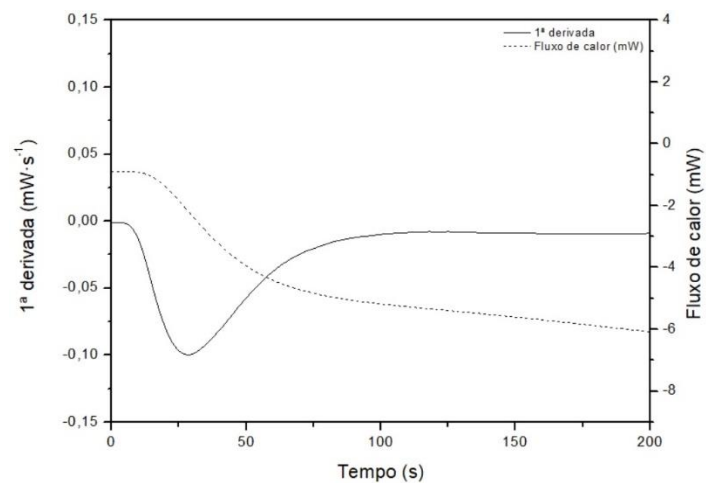
Fonte: A autora (2023).

Figura 49 – Curva de DSC da amostra AC30



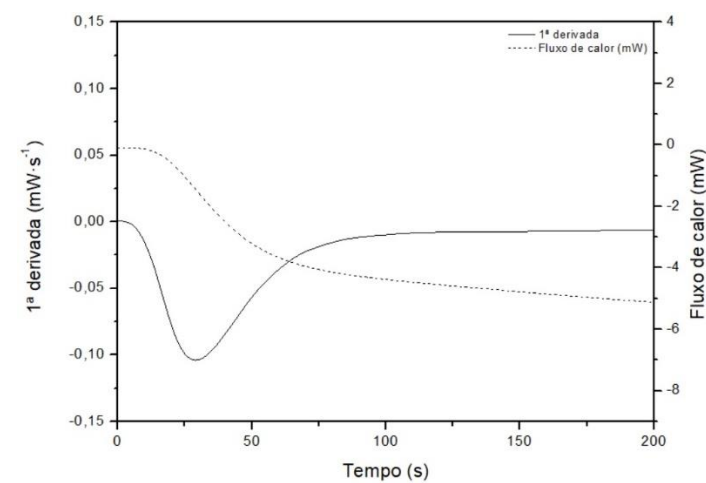
Fonte: A autora (2023).

Figura 48 – Curva de DSC da amostra AC20



Fonte: A autora (2023).

Figura 50 – Curva de DSC da amostra AC40



Fonte: A autora (2023).

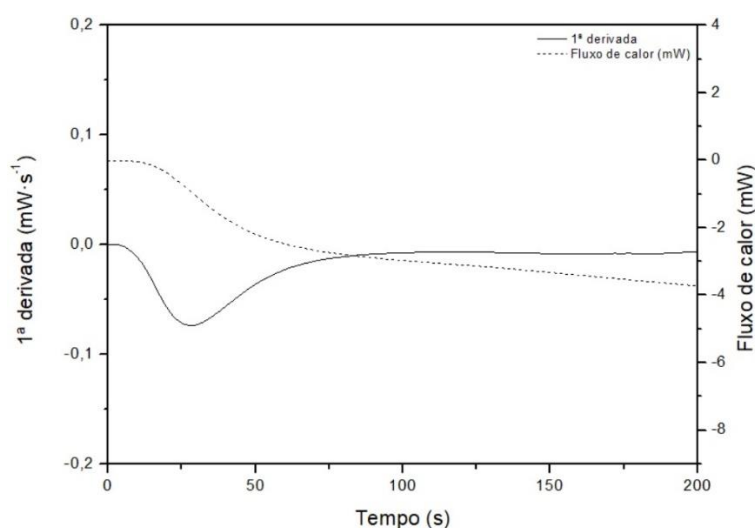
As curvas de DSC das amostras de filmes evidenciam compatibilidade do glicerol com o soro do leite e a gelatina, e a eficácia do processo de plastificação (JESUS, 2020). A incorporação do ácido cítrico nos filmes produzidos ocasionou uma leve redução da  $T_g$ , a qual permaneceu entre as  $T_g$  do soro de leite em pó e da gelatina.

Shi (2007) relata que em filmes produzidos à base de amido de milho, glicerol e ácido cítrico foi observada a diminuição da  $T_g$  conforme há o aumento do teor de ácido cítrico, tendo encontrado temperaturas abaixo de zero, logo, em temperatura ambiente os filmes flexíveis. A razão para a diminuição da temperatura de transição vítrea pode estar relacionada à diminuição da massa molar à medida em que ácido cítrico é incorporado na formulação (SHI, 2007).

Em contrapartida, Dabove (2013) relata temperatura de transição vítrea em torno de 80 °C para filmes produzidos com glicerol e ácido cítrico, sendo que a elevada  $T_g$  pode estar associada à multifuncionalidade das moléculas desses aditivos, formando uma rede tridimensional rígida e volumosa.

A Figura 51 apresenta o DSC da amostra padrão, revelando uma temperatura de transição vítrea em torno de 23,27 °C, sendo muito próxima à  $T_g$  da gelatina e pouco elevada em relação à do soro de leite em pó e dos filmes produzidos.

Figura 51 – Curva de DSC da amostra padrão



Fonte: A autora (2023).

Os termogramas apresentados também revelam que, em virtude da inexistência da separação de fases, ou seja, picos de fusão e de cristalização na faixa

de temperatura testadas, os filmes produzidos permaneceram homogêneos durante os ciclos de aquecimento e arrefecimento.

Por meio das análises realizadas pode-se perceber a proximidade das temperaturas de transição vítrea entre os filmes produzidos e o padrão. Além disso, através dos termogramas apresentados no Apêndice B, pode-se perceber o comportamento similar entre todos os filmes analisados.

## 5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com base nos resultados experimentais obtidos no presente trabalho, soro de leite em pó, gelatina, glicerol, quitosana e ácido cítrico são compatíveis para a formação de soluções filmogênicas, apresentando resultados satisfatórios para a aplicação proposta.

Os filmes com adição de ácido cítrico tiveram um leve aumento na espessura em relação às amostras de branco e, em relação ao padrão, todas as amostras possuem maior espessura. A solubilidade dos filmes aumentou conforme houve a adição gradual de ácido cítrico, sendo que o padrão teve o menor índice de solubilidade e as amostras com 30 % e 40 % em base mássica de ácido cítrico tiveram os maiores índices de solubilidade. Analisando o pH do filtrado após solubilidade dos filmes, é possível estabelecer uma relação diretamente proporcional entre a concentração de ácido cítrico e o grau de solubilidade. Embora alguns filmes tenham apresentado pontos de hidrofobicidade, o teste de ângulo de contato revelou que o padrão e os filmes produzidos sem ácido cítrico e com 10 % e 20 % do reticulante são hidrofóbicos, e as formulações que apresentaram elevado grau de solubilidade revelaram características hidrofílicas.

As amostras apresentaram discrepâncias entre os valores obtidos no teste de resistência à tração e alongamento na ruptura, o que pode estar atrelado à sinergia resultante entre a quantidade de cada reagente utilizado. O alongamento na ruptura foi elegido como a principal na comparação entre os filmes produzidos e o padrão, assim o filme AC20 10 apresentou o melhor resultado.

A microscopia eletrônica de varredura revelou que os filmes produzidos possuem estruturas uniformes e densas, independente da composição. A técnica também relevou que conforme há o aumento da espessura do filme há o aumento da concentração do reticulante no filme. A amostra padrão também apresenta uma superfície densa, uniforme e homogênea, com uma quantidade baixa de poros, sugerindo a inexistência de forças de ligações.

Não são observadas semelhanças aparentes entre o FTIR dos filmes produzidos e o do padrão sintético. Para os filmes produzidos, há a predominância de bandas características da gelatina até  $3750$  a  $1500\text{ cm}^{-1}$  e, a partir desse torno, bandas do soro de leite em pó se tornam visíveis. A adição de ácido cítrico resulta em

alterações sutis, mas perceptíveis, principalmente na confirmação do aumento do grau de esterificação conforme há o aumento do teor de reticulante adicionado.

Os filmes produzidos possuem três etapas de decomposição térmica e uma única temperatura inicial de decomposição, o que sugere a compatibilidade entre os reagentes selecionados para a composição dos filmes. O aumento da concentração de ácido cítrico adicionado aos filmes resultou na diminuição da massa relativa remanescente. Em relação ao padrão, os filmes produzidos possuem menor estabilidade térmica.

As análises térmicas também evidenciaram temperaturas de transição vítrea dos filmes produzidos e do padrão muito próximas, além de apresentar estruturas no estado amorfo, não havendo separação de fases, o que é uma indicação de compatibilidade entre os reagentes selecionados.

Sendo assim, os filmes produzidos com 10 % e 20 % de ácido cítrico em base mássica se revelaram promissores no campo de embalagens de absorvente feminino. Os filmes com 30 % e 40 % (m/m) do reticulante foram descartados como opção para a aplicação sugerida, principalmente por terem apresentado alto grau de solubilidade, podendo gerar adversidade ao longo da aplicação de demais testes.

## 5.1 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

A realização de demais testes associados à aplicação proposta se faz necessária para a corroboração do trabalho. Assim, a realização do teste de biodegradação para avaliação do retardamento do crescimento microbiano conforme há o aumento do percentual em base mássica de ácido cítrico na solução filmogênica é de suma importância para análise da intervenção do reticulante nessa propriedade, além de testes com colas para simulação da adesão do absorvente externo feminino no filme produzido e aquecimento de camadas para a união entre elas também são válidas para reprodução do produto final.



## REFERÊNCIAS

ABEDINIA, Ahmadreza *et al.* Preparation and characterization of a novel biocomposite based on duck feet gelatin as alternative to bovine gelatin. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 109, p. 855-862, abr. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.11.051>.

ABSORVENTE descartável: história, impactos ambientais e alternativas. **Ecycle**, 2022. Disponível em: <https://www.ecycle.com.br/absorvente-impactos-ambientais/>. Acesso em: 29 set. 2022.

A HERSELF. **Herself**, 2022. Disponível em: <https://herself.com.br/sobre/>. Acesso em: 29 set. 2022.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **ASTM D882-18**: Standard Test Method For Tensile Properties Of Thin Plastic Sheeting. West Conshohocken: [S.I.], 2018.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. *Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours*. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 56, n. 2, p. 111-122, jun. 2004. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2003.11.015>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000517?casa\\_token=sgizwTlcUW0AAAAA:jl4YAgbUPIKv6VDpbKCCmu4TCeUE3A6kUFtcT2clwTeaj\\_-Edu8PxAOvjxvb7J-9q72AiG0UZg](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861704000517?casa_token=sgizwTlcUW0AAAAA:jl4YAgbUPIKv6VDpbKCCmu4TCeUE3A6kUFtcT2clwTeaj_-Edu8PxAOvjxvb7J-9q72AiG0UZg). Acesso em: 26 set. 2022.

BALDASSO, Camila. **Fracionamento dos Componentes do Soro de Leite através da Tecnologia de Separação por Membranas**. 2011. 310 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Universidade Federal do Rio Grande do Sul. Porto Alegre, 2011. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/bitstream/handle/10183/37385/000821558.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 16 ago. 2022.

BANEGAS, Rodrigo Souza. **Filmes formados por goma guar**: efeito do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água. 2008. 34 f. TCC (Graduação) - Curso de Bacharelado em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Departamento de Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2008. Disponível em: [https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105116/Rodrigo\\_Souza\\_Banegas.pdf?sequence=1&isAllowed=y](https://repositorio.ufsc.br/bitstream/handle/123456789/105116/Rodrigo_Souza_Banegas.pdf?sequence=1&isAllowed=y). Acesso em: 01 set. 2022.

BARBOOTI, Mahmood M.; AL-SAMMERRAI, Dhoab A.. *Thermal decomposition of citric acid*. **Thermochimica Acta**, [S.L.], v. 98, p. 119-126, fev. 1986. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031\(86\)87081-2](http://dx.doi.org/10.1016/0040-6031(86)87081-2). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/0040603186870812>. Acesso em: 06 jun. 2023.

BASTOS, Valéria Delgado. Biopolímeros e polímeros de matérias-primas renováveis alternativos aos petroquímicos. **Revista do Bndes**, Rio de Janeiro, v. 14, n. 28, p. 201-234, dez. 2007. Disponível em: <https://web.bndes.gov.br/bib/jspui/handle/1408/11834>. Acesso em: 29 ago. 2022.

BERGER, J. *et al.* *Structure and interactions in chitosan hydrogels formed by complexation or aggregation for biomedical applications*. In: COSTA JÚNIOR, E. de S.; MANSUR, H. S. *Preparação e caracterização de blendas de quitosana/poli (álcool vinílico reticulados quimicamente com glutaraldeído para aplicação em engenharia de tecido*. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 9., 2007, Campina Grande. Belo Horizonte, 2007. Disponível em: <https://www.ipen.br/biblioteca/cd/cbpol/2007/PDF/405.pdf>. Acesso em: 01 set. 2022.

BERGER, J. *et al.* *Structure and interactions in covalently and ionically crosslinked chitosan hydrogels for biomedical applications*. In: GONSALVES, Arlan de Assis *et al.* *Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana*. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000700021>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/k3GqvpJJx4jqmNzNQZQV3Mw/?lang=pt>. Acesso em: 01 set. 2022.

BORSCHIVER, Suzana; ALMEIDA, Luiz. F. M.; ROITMAN, Tamar. *Monitoramento tecnológico e mercadológico de biopolímeros*. **Polímeros**, Rio de Janeiro, v. 18, n. 3, p. 256-261, set. 2008. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0104-14282008000300012>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/po/a/3HxFVCwPTW47t4X99J8TK5t/?lang=pt>. Acesso em: 29 ago. 2022.

BPSE prepara para o fim do petróleo com energia limpa e nova estrutura. **Biodieselbr**, 2021. Disponível em: <https://www.biodieselbr.com/noticias/biocombustivel/negocio/bp-se-prepara-para-o-fim-do-petroleo-com-energia-limpa-e-nova-estrutura-110221>. Acesso em: 13 ago. 2022.

BRASIL é o 4º país do mundo que mais gera resíduo polímero. **WWF**, 2019. Disponível em: <https://www.wwf.org.br/?70222/Brasil-e-o-4-pais-do-mundo-que-mais-gera-residuo-plastico>. Acesso em: 13 ago. 2022.

BUDAVARI, S. **The Merck index: an encyclopedia of chemicals, drugs, and biologicals**. 12. ed. *Whitehouse Station*: [S.I.], 1996. ISBN: 0911910123.

CAPPIELLO, Giulia; AVERSA, Clizia; BARLETTA, Massimiliano. *Design of compostable materials for the manufacturing of flexible tampon applicators*. **Procedia Cirp**, [S.L.], v. 110, p. 342-347, 2022. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.procir.2022.06.061>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2212827122008447>. Acesso em: 13 mar. 2023.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião Vicente. **Ciência dos polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2006. 282 p.

COMPONENTES que amamos. 2022. Disponível em: <https://www.amaiwoman.com.br/pages/componentes-amai>. Acesso em: 29 set. 2022.

CRISTIANO, Cláudia Menegaz Zaccaron. **Blendas formadas por caseína e gelatina: efeito da adição de plastificante e de agente reticulante e interações com copolímeros**. 2009. 157 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/handle/123456789/92528>. Acesso em: 01 set. 2022.

DABOVE, Daniel Alberto Carbo. **Desenvolvimento de polímeros à base de glicerol**. 2013. 119 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2013. Disponível em: <https://repositorio.ufscar.br/bitstream/handle/ufscar/7863/DissDACD.pdf?sequence=1&isAllowed=y>. Acesso em: 01 jun. 2023.

DENG, Lingli. *et al.* **Characterization of gelatin/zein nanofibers by hybrid electrospinning**. *Food Hydrocolloids*, [S.L.], v. 75, p. 72-80, fev. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.011>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17312717?casa\\_token=lqHq9rCnrQ0AAAAA:9lbE1rshrbqLruTxZK60\\_cskVGhA637pyG7nvfY990dnwO43BiAsTtnNhY-SgTO3G2ehVMsvgw](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X17312717?casa_token=lqHq9rCnrQ0AAAAA:9lbE1rshrbqLruTxZK60_cskVGhA637pyG7nvfY990dnwO43BiAsTtnNhY-SgTO3G2ehVMsvgw). Acesso em: 26 set. 2022.

DIAS de superação do país. **Earth Overshoot Day**, 2022. Disponível em: <https://www.overshootday.org/newsroom/country-overshoot-days/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

EARTH OVERSHOOT DAY. **Earth Overshoot Day**, 2022. Página inicial. #MOVETHEDATE Solutions. Disponível em: <https://movethedate.overshootday.org/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

ERNANDES, Camila Carvalho. **A quebra de tabus sobre menstruação e práticas sustentáveis**. 2018. 33 f. TCC (Graduação) - Curso de Ciências Biológicas, Universidade Federal do Pampa, São Gabriel, 2018. Disponível em: <https://dspace.unipampa.edu.br/handle/riiu/4529>. Acesso em: 29 set. 2022.

ESTE ano, o Dia da Sobrecarga da Terra caiu em 28 de julho. **Earth Overshoot Day**, 2022. Disponível em: <https://www.overshootday.org/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

EUROPEAN BIOPLASTICS (Europa) (org.). **What are bioplastics?** 2023. Disponível em: <https://www.european-bioplastics.org/bioplastics/>. Acesso em: 14 abr. 2023.

FARIA, E. F.; RODRIGUES, I. C.; BORGES, R. V. **Estudo do impacto ambiental gerado nos corpos d'água pelo efluente da indústria de laticínio em Minas Gerais**. 2004. 86 f. Dissertação (Especialização em Engenharia Sanitária e Meio Ambiente) - Universidade Federal de Minas Gerais. Belo Horizonte, 2004.

FLAKER, Christian H.C. *et al.* Gelatin-based nanocomposite films: a study on montmorillonite dispersion methods and concentration. *Journal Of Food Engineering*, [S.L.], v. 167, p. 65-70, dez. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.11.009>.

FRANCHETTI, Sandra Mara Martins; MARCONATO, José Carlos. Polímeros biodegradáveis - uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos polímeros. *Química Nova*, Rio Claro, v. 29, n. 4, p. 811-816, jul. 2006. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422006000400031>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/QXT9wMDfVQ9PrhbVsp8b3Pc/?lang=pt>. Acesso em: 10 ago. 2022.

FECHINE, Guilhermino José Macêdo. **Polímeros biodegradáveis: tipos, mecanismos, normas e mercado mundial**. In: MEDEIROS, K. M. de; LIMA, C. A. P. de. Novas

tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, 5., 2020, Campina Grande. Campina Grande: Realize, 2020. Disponível em: [https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2020/TRABALHO\\_EV138\\_MD4\\_SA23\\_ID1194\\_11112020190404.pdf](https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2020/TRABALHO_EV138_MD4_SA23_ID1194_11112020190404.pdf). Acesso em: 30 ago. 2022.

GUERRERO, P. *et al.* Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. **Journal Of Food Engineering**, [S.L.], v. 105, n. 1, p. 65-72, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003>.

IAHNKE, Aline Oliveira e Silva. **Desenvolvimento de filmes biodegradáveis e nanofibras a partir de resíduos de cápsulas gelatinosas**. 2019. 174 f. Tese (Doutorado) - Curso de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2019. Disponível em: <https://www.lume.ufrgs.br/handle/10183/204084>. Acesso em: 26 set. 2022.

ILYAS, R.A.; SAPUAN, S.M. *Biopolymers and Biocomposites: chemistry and technology*. **Current Analytical Chemistry**, [S.L.], v. 16, n. 5, p. 500-503, 8 jul. 2020. Bentham Science Publishers Ltd. <http://dx.doi.org/10.2174/157341101605200603095311>. Disponível em: <https://www.eurekaselect.com/article/107056>. Acesso em: 01 set. 2022.

JESUS, Gabriela Letícia de. **Obtenção, Caracterização e Comparação de Filmes à Base de Proteínas do Soro de Leite**. 2020. 188 f. Tese (Doutorado) - Curso de Programa de Pós-Graduação em Engenharia Química, Departamento de Engenharia Química, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2020. Disponível em: <https://lume.ufrgs.br/handle/10183/213495>. Acesso em: 05 set. 2022.

JIA, Zhenbao *et al.* *Effect of covalent modification by (-)-epigallocatechin-3-gallate on physicochemical and functional properties of whey protein isolate*. **Lwt - Food Science And Technology**, [S.L.], v. 66, p. 305-310, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.lwt.2015.10.054>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0023643815302723>. Acesso em: 30 maio 2023.

JIANG, Yanfeng. *et al.* *Study of the Physical Properties of Whey Protein Isolate and Gelatin Composite Films*. **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 58, n. 8, p. 5100-5108, 28 abr. 2010. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf9040904>. Disponível em: [https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf9040904?casa\\_token=gT9XShep\\_j0AAAAA%3A9hJiZL1mqQ0KVb19s2Gd-ERT7sspO\\_ofDKctxMugCGnKrSqlI9AHnLqzbzqMT6DbPWWYonSOqHRdXbZo](https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jf9040904?casa_token=gT9XShep_j0AAAAA%3A9hJiZL1mqQ0KVb19s2Gd-ERT7sspO_ofDKctxMugCGnKrSqlI9AHnLqzbzqMT6DbPWWYonSOqHRdXbZo). Acesso em: 27 set. 2022.

KAEWPRACHU, Pimonpan *et al.* *Biodegradable Protein-based Films and Their Properties: a comparative study*. **Packaging Technology And Science**, [S.L.], v. 29, n. 2, p. 77-90, 15 dez. 2015. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/pts.2183>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/epdf/10.1002/pts.2183>. Acesso em: 31 maio 2023.

KAPLAN, D. L. **Biopolymers from Renewable Resources**. Medford, Springer Science & Business Media, 2013. 420 p. Disponível em: <https://books.google.com.br/books?id=IYfqCAAQBAJ&printsec=frontcover&hl=pt->

BR&source=gbs\_ge\_summary\_r&cad=0#v=onepage&q&f=false. Acesso em: 29 ago. 2022. ISBN 978-3-642-08341-9.

KUMAR, A. A.; KARTHICK, K; ARUMUGAM, K. P. *Biodegradable Polymers and Its Applications*. **International Journal Of Bioscience, Biochemistry And Bioinformatics**, [S.L.], p. 173-176, 2011. IACSIT Press. <http://dx.doi.org/10.7763/ijbbb.2011.v1.32>. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/Biodegradable-Polymers-and-Its-Applications-Kumar-Karthick/7fdac1820556e9efcaae1d5b3895d7d4007c0ad>. Acesso em: 26 set. 2022.

KUMAR, C. Rajesh *et al.* Study on Moisture Behavior Properties of Milkweed and Milkweed/Cotton Blended Sanitary Napkins. **Journal Of Natural Fibers**, [S.L.], v. 19, n. 8, p. 2849-2860, 27 nov. 2020. Informa UK Limited. <http://dx.doi.org/10.1080/15440478.2020.1826384>. Disponível em: <https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1080/15440478.2020.1826384>. Acesso em: 14 mar. 2023.

KUREK, Mia; GALUS, Sabina; DEBEAUFORT, Frédéric. Surface, mechanical and barrier properties of bio-based composite films based on chitosan and whey protein. **Food Packaging And Shelf Life**, [S.L.], v. 1, n. 1, p. 56-67, mar. 2014. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.fpsl.2014.01.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S221428941400009X>. Acesso em: 28 abr. 2023.

LARANJEIRA, Mauro C. M.; FÁVERE, Valfredo T. de. Quitosana: biopolímero funcional com potencial industrial biomédico. *In*: GONSALVES, Arlan de Assis *et al.* Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana. **Química Nova**, [S.L.], v. 34, n. 7, p. 1215-1223, 2011. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/s0100-40422011000700021>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/qn/a/k3GqvpJJx4jqmNzNQZQV3Mw/?lang=pt>. Acesso em: 01 set. 2022.

LEUENBERGER, Bruno H. *Investigation of viscosity and gelation properties of different mammalian and fish gelatins*. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 5, n. 4, p. 353-361, ago. 1991. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(09\)80047-7](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(09)80047-7). Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X09800477>. Acesso em: 01 set. 2022.

LIMA, José Eduardo Salgueiro. Determinação do ângulo de contato, tensão superficial e trabalho de adesão de um primer adesivo uretânico. **Caleidoscópio**. Guarulhos, p. 1-6. 2019. Disponível em: <https://ojs.eniac.com.br/index.php/Anais/article/view/525>. Acesso em: 12 jul. 2023.

LU, Qun *et al.* Properties of Citric Acid at the Glass Transition. **Journal Of Pharmaceutical Sciences**, [S.L.], v. 86, n. 12, p. 1374-1378, dez. 1997. American Geophysical Union (AGU). <http://dx.doi.org/10.1021/js970157y>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1021/js970157y>. Acesso em: 06 jun. 2023.

MARINELLI, Alessandra L. *et al.* Desenvolvimento de compósitos poliméricos com fibras vegetais naturais da biodiversidade: uma contribuição para a sustentabilidade amazônica. *In*: FARIAS, Silvana Silveira de *et al.* BIOPOLÍMEROS: UMA ALTERNATIVA PARA PROMOÇÃO DO DESENVOLVIMENTO SUSTENTÁVEL. **Geonorte**, [S.I.], v. 7, n.

26, p. 61-77, set. 2016. Disponível em: <https://periodicos.ufam.edu.br/index.php/revista-geonorte/article/view/2759>. Acesso em: 29 ago. 2022.

MATOS, A. T. Curso sobre tratamento de resíduos agroindustriais. Tratamento de resíduos agroindustriais. Viçosa: FEAM/UFV, 2005.

MATOS, Jhuli Eloise *et al.* ANÁLISE DO CICLO DE VIDA: uma comparação entre polímero petroquímico e polímero biodegradável. In: MURARI, Cleidiane Samara *et al.* *Evaluation of the reduction in pollution of dairy products from whey fermentation in ethanol by yeast Kluyveromyces marxianus* 229. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 68, n. 393, p. 42-50, 2013. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/2238-6416.20130034>. Disponível em: <https://www.revistadoilct.com.br/rilct/article/view/35#:~:text=O%20soro%20de%20leite%20%C3%A9,torno%20de%2060.000%20mg%2FL..> Acesso em: 16 ago. 2022.

MURARI, Cleidiane Samara *et al.* *Evaluation of the reduction in pollution of dairy products from whey fermentation in ethanol by yeast Kluyveromyces marxianus* 229. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 68, n. 393, p. 42-50, 2013. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/2238-6416.20130034>. Disponível em: <https://www.revistadoilct.com.br/rilct/article/view/35#:~:text=O%20soro%20de%20leite%20%C3%A9,torno%20de%2060.000%20mg%2FL..> Acesso em: 16 ago. 2022.

MEDEIROS, Keila Machado de; LIMA, Carlos Antônio Pereira de. Novas tendências sustentáveis: os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. In: CONGRESSO NACIONAL DE PESQUISA E ENSINO EM CIÊNCIAS, 5., 2020, Campina Grande. Campina Grande: Realize, 2020. Disponível em: [https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2020/TRABALHO\\_EV138\\_MD4\\_SA23\\_ID1194\\_11112020190404.pdf](https://www.editorarealize.com.br/editora/anais/conapesc/2020/TRABALHO_EV138_MD4_SA23_ID1194_11112020190404.pdf). Acesso em: 30 ago. 2022.

MORAIS, Anderson dos Santos. **Cristalização de ácido cítrico**: otimização operacional. 2007. 110 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Engenharia Química, Universidade Federal de Uberlândia, Uberlândia, 2007. Disponível em: <https://repositorio.ufu.br/bitstream/123456789/15271/1/CristalizacaoAcidoCitrico.pdf>. Acesso em: 12 jul. 2023.

NETO, C. G. T. *et al.* *Permeability studies in chitosan membranes. Effects of crosslinking and poly(ethylene oxide) addition.* **Carbohydrate Research**, [S.L.], v. 340, n. 17, p. 2630-2636, dez. 2005. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carres.2005.09.011>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0008621505004398>. Acesso em: 01 set. 2022.

OBJETIVO de Desenvolvimento Sustentável: 9 Indústria, inovação e infraestrutura. **Nações Unidas**, 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/9>. Acesso em: 10 ago. 2022.

OBJETIVO de Desenvolvimento Sustentável: 12 Consumo e produção responsáveis. **Nações Unidas**, 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/12>. Acesso em: 10 ago. 2022.

OBJETIVO de Desenvolvimento Sustentável: 17 Parcerias e meios de implementação. **Nações Unidas**, 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs/17>. Acesso em: 10 ago. 2022.

OLIVEIRA, Ana Carolina Salgado de *et al.* Development of whey protein isolate/polyaniline smart packaging: morphological, structural, thermal, and electrical properties. **Journal Of Applied Polymer Science**, [S.L.], v. 136, n. 14, p. 47316, 18 nov. 2018. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/app.47316>. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/abs/10.1002/app.47316>. Acesso em: 30 maio 2023.

OLIVEIRA, Maria J. A. *et al.* Obtenção e caracterização de membranas de hidrogéis de PVAL/PVP/ácido cítrico. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 10., 2009, Foz do Iguaçu. Barra Funda, 2009. **10° Congresso Brasileiro de Polímeros (10°CBPol)**. Foz do Iguaçu: [S.I.], 2009. Disponível em: <http://repositorio.ipen.br/bitstream/handle/123456789/16665/14218.pdf?sequence=1>. Acesso em: 01 set. 2022.

OLSSON, Erik. *et al.* Influence of citric acid and curing on moisture sorption, diffusion and permeability of starch films. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 94, n. 2, p. 765-772, maio 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.02.006>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713001446?casa\\_token=10\\_0mYvBJLMAAAAA:43y6msO4T-WT7xFsrAYV110rwW2E1-Hq3V\\_fB7LcCK9aX9isiLFUKM\\_TxVkvVMZaKM96jCc5WDw](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861713001446?casa_token=10_0mYvBJLMAAAAA:43y6msO4T-WT7xFsrAYV110rwW2E1-Hq3V_fB7LcCK9aX9isiLFUKM_TxVkvVMZaKM96jCc5WDw). Acesso em: 23 set. 2022.

**ORGANIC. Libresse**, 2022. Disponível em: [https://www.libresse.com.br/protetor-diario-libresse-v-organic-ultrafino-600173088500\\_pai/p](https://www.libresse.com.br/protetor-diario-libresse-v-organic-ultrafino-600173088500_pai/p). Acesso em: 29 set. 2022.

**OUR story: the world's first organic cotton tampon. Natracare**, 2022. Disponível em: <https://www.natracare.com/our-story/>. Acesso em: 29 set. 2022.

PAN, Hongyang. *et al.* Impact of phase separation of soy protein isolate/sodium alginate co-blending mixtures on gelation dynamics and gels properties. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 125, p. 169-179, jul. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2015.02.030>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715001447?casa\\_token=u0ULHCIGH6MAAAAA:\\_vWuXWwA0Ck-6sdrryOEDtDwwkW6NtKiQlpOsZKF8ZB5sqWKfZt7Kf8kCAkfRYQ6XI-SrtNa](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861715001447?casa_token=u0ULHCIGH6MAAAAA:_vWuXWwA0Ck-6sdrryOEDtDwwkW6NtKiQlpOsZKF8ZB5sqWKfZt7Kf8kCAkfRYQ6XI-SrtNa). Acesso em: 27 set. 2022.

PAOLI, M. A. de. Biodegradação de polímeros: introdução: o que é biodegradação? In: PAOLI, Marco-Aurelio de. **Degradação e Estabilização de Polímeros**. 2. ed. [S.I.]: João Carlos de Andrade, 2008. Cap. 9. p. 197-208. Disponível em: <https://pdfcoffee.com/polimeros-7-pdf-free.html>. Acesso em: 31 ago. 2022.

PEBERDY, Elizabeth; JONES, Aled; GREEN, Dannielle. A Study into Public Awareness of the Environmental Impact of Menstrual Products and Product Choice. **Sustainability**, [S.L.], v. 11, n. 2, p. 473, 17 jan. 2019. MDPI AG. <http://dx.doi.org/10.3390/su11020473>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2071-1050/11/2/473>. Acesso em: 13 mar. 2023.

PEGADA Ecológica? O que é isso? **WWF**, 2022. Disponível em: [https://www.wwf.org.br/natureza\\_brasileira/especiais/pegada\\_ecologica/o\\_que\\_e\\_pegada\\_ecologica/#:~:text=A%20Pegada%20Ecol%C3%B3gica%20%C3%A9%20uma,da%20capacidade%20ecol%C3%B3gica%20do%20planeta..](https://www.wwf.org.br/natureza_brasileira/especiais/pegada_ecologica/o_que_e_pegada_ecologica/#:~:text=A%20Pegada%20Ecol%C3%B3gica%20%C3%A9%20uma,da%20capacidade%20ecol%C3%B3gica%20do%20planeta..) Acesso em: 24 ago. 2022.

PEREIRA, S. J. B. **O comportamento do consumo da mulher**: um estudo sobre a compra de alternativas ecológicas aos absorventes. 2019. 45 f. TCC (Graduação) - Curso de Administração de Empresas, Administração, Pontifícia Universidade Católica do Rio de Janeiro, Rio de Janeiro, 2019. Disponível em: <https://www.maxwell.vrac.puc-rio.br/47572/47572.PDF>. Acesso em: 29 set. 2022.

RAMOS, Óscar L. *et al.* Effect of whey protein purity and glycerol content upon physical properties of edible films manufactured therefrom. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 30, n. 1, p. 110-122, jan. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2012.05.001>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X12001014>. Acesso em: 30 maio 2023.

RÉVILLION, Jean Philippe Palma; BRANDELLI, Adriano; AYUB, Marco Antônio Záchia. Produção de extratos de leveduras de uso alimentar a partir do soro de queijo: abordagem de elementos técnicos e mercadológicos relevantes. *In: MURARI, Cleidiane Samara et al. Evaluation of the reduction in pollution of dairy products from whey fermentation in ethanol by yeast Kluyveromyces marxianus* 229. **Revista do Instituto de Laticínios Cândido Tostes**, Juiz de Fora, v. 68, n. 393, p. 42-50, 2013. GN1 Genesis Network. <http://dx.doi.org/10.5935/2238-6416.20130034>. Disponível em: <https://www.revistadoilct.com.br/ilct/article/view/35#:~:text=O%20soro%20de%20leite%20%C3%A9,torno%20de%2060.000%20mg%2FL..> Acesso em: 16 ago. 2022.

RHIM, Jong-Whan; PARK, Hwan-Man; HA, Chang-Sik. *Bio-nanocomposites for food packaging applications*. **Progress In Polymer Science**, [S.L.], v. 38, n. 10-11, p. 1629-1652, out. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.05.008>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S007967001300049X>. Acesso em: 31 maio 2023.

SARBON, Norizah Mhd; BADII, Farah; HOWELL, Nazlin K. *The effect of chicken skin gelatin and whey protein interactions on rheological and thermal properties*. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 45, p. 83-92, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.10.008>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14003695?casa\\_token=CDxjbR682CMAAAA:\\_hlbnBMW-aRQlpsxTEj\\_LnPrl8tvRkCtDJyLDjLRxN3\\_bEw9zYYRaJmvuecgVcyYadOn68XE](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X14003695?casa_token=CDxjbR682CMAAAA:_hlbnBMW-aRQlpsxTEj_LnPrl8tvRkCtDJyLDjLRxN3_bEw9zYYRaJmvuecgVcyYadOn68XE). Acesso em: 27 set. 2022.

SCOPEL, Bianca Santinon. **GELATINA EXTRAÍDA DE RESÍDUO DE COURO CURTIDO AO CROMO POR MEIO DE HIDRÓLISE ALCALINA ASSISTIDA POR EXPLOSÃO A VAPOR E SUA APLICAÇÃO EM FILMES POLIMÉRICOS APLICADOS NA AGROINDÚSTRIA**. 2020. 211 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia de Minas, Metalúrgica e Materiais, Universidade Federal do Rio Grande do Sul, P, 2020.

SCHMID, Markus. *Properties of cast films made from different ratios of whey protein isolate, hydrolysed whey protein isolate and Glycerol*. **Materials**, v. 6, n. 8, p. 3254–3269, 2013.

SHANKAR, Shiv *et al.* Preparation, characterization, and antimicrobial activity of gelatin/ZnO nanocomposite films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 45, p. 264-271, mar. 2015. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.12.001>. Disponível em:



<https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X1400438X>. Acesso em: 31 maio 2023.

SHI, Rui *et al.* Characterization of citric acid/glycerol co-plasticized thermoplastic starch prepared by melt blending. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 69, n. 4, p. 748-755, jul. 2007. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2007.02.010>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S014486170700121X>. Acesso em: 01 jun. 2023.

SHI, Rui. *et al.* The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. **Carbohydrate Polymers**, [S.L.], v. 74, n. 4, p. 763-770, nov. 2008. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2008.04.045>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708002208?casa\\_token=BtxzFfJDFYsAAAAA:psV0V5dRZRlbCXQY9UqkpxHp-S5xUTZTTm9zuls\\_skOjy2WrB8L27hhpJrSm91vdwFi7O3dl7w](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0144861708002208?casa_token=BtxzFfJDFYsAAAAA:psV0V5dRZRlbCXQY9UqkpxHp-S5xUTZTTm9zuls_skOjy2WrB8L27hhpJrSm91vdwFi7O3dl7w). Acesso em: 23 set. 2022.

SILVA, D. G. M.; VASCONCELOS, W. L. Isolante térmico fibroso: motivos de sua utilização como revestimentos de trabalho em equipamentos industriais que operam em altas temperaturas - revisão da literatura - parte i. **Cerâmica**, [S.L.], v. 63, n. 367, p. 281-294, set. 2017. FapUNIFESP (SciELO). <http://dx.doi.org/10.1590/0366-69132017633672089>. Disponível em: <https://www.scielo.br/j/ce/a/3WW9Tj7HxnJZnXCJ5JBT5zF/?lang=pt>. Acesso em: 31 maio 2023.

SILVA, Ingrid Dantas Vasconcelos da. **Estudo de blendas poliméricas constituídas por goma xantana e poli (álcool vinílico) reticuladas com ácido cítrico para aplicação em sistemas de liberação controlada de fármacos**. 2016. 163 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química, Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, 2016. Disponível em: [https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9209?locale=pt\\_BR](https://repositorio.ufpb.br/jspui/handle/tede/9209?locale=pt_BR). Acesso em: 23 set. 2022.

SILVA, K. S. *et al.* Synergistic interactions of locust bean gum with whey proteins: effect on physicochemical and microstructural properties of whey protein-based films. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 54, p. 179-188, mar. 2016. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.09.028>. Disponível em: [https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1530103X?casa\\_token=wJWm3SxL9UkAAAAA:L8uGfHM9QGROUQ7JJQLNAZ03ghDb9XIPO8QsWFnp9\\_fMBat0Ddr7wZiFFDF0HMynIN5kxGAI](https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0268005X1530103X?casa_token=wJWm3SxL9UkAAAAA:L8uGfHM9QGROUQ7JJQLNAZ03ghDb9XIPO8QsWFnp9_fMBat0Ddr7wZiFFDF0HMynIN5kxGAI). Acesso em: 27 set. 2022.

SOAZO, M.; RUBIOLO, A.C.; VERDINI, R.A.. *Effect of drying temperature and beeswax content on physical properties of whey protein emulsion films*. **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 25, n. 5, p. 1251-1255, jul. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.11.022>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0268005X10002778>. Acesso em: 31 maio 2023.

SOBRE o Dia da Sobrecarga da Terra. **Earth Overshoot Day**, 2022. Disponível em: <https://www.overshootday.org/about-earth-overshoot-day/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

SOBRE o nosso trabalho para alcançar os Objetivos de Desenvolvimento Sustentável no Brasil. **Nações Unidas Brasil**, 2022. Disponível em: <https://brasil.un.org/pt-br/sdgs>. Acesso em: 10 ago. 2022.

SOBRE: Dia da Sobrecarga da Terra. **Earth Overshoot Day**, 2022. Disponível em: <https://www.overshootday.org/about/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

SOLÍS-OBA, Myrna *et al.* *Application of Infrared Spectroscopy to the Monitoring of Lactose and Protein From Whey After Ultra and Nano Filtration Process.* **Journal Of The Mexican Chemical Society**. Cidade do México, p. 190-193. 2011. Disponível em: <https://www.scielo.org.mx/pdf/jmcs/v55n3/v55n3a11.pdf>. Acesso em: 30 maio 2023.

SUSTENTABILIDADE: Um resgate conceitual e esquemático. **Ambientelegal**, 2016. Disponível em: <https://www.ambientelegal.com.br/sustentabilidade/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

TEIXEIRA, Jeanne Christiane Mendes. Sustentabilidade. **Centro de Ciências Sociais Aplicadas**, 2020. Disponível em: <https://ccsa.ufrn.br/portal/?p=12274>. Acesso em: 13 ago. 2022.

TIEN, C. Le *et al.* *Development of Biodegradable Films from Whey Proteins by Cross-Linking and Entrapment in Cellulose.* **Journal Of Agricultural And Food Chemistry**, [S.L.], v. 48, n. 11, p. 5566-5575, 10 out. 2000. American Chemical Society (ACS). <http://dx.doi.org/10.1021/jf0002241>. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jf0002241>. Acesso em: 30 maio 2023.

TUCKER, Nick; JOHNSON, Mark. **Low Environmental Impact Polymers**. Shawbury: *Rapra Technology Limited*, 2004. 140 p. ISBN 1-85957-384-3. Disponível em: [https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=OE9AQp6UyXwC&oi=fnd&pg=PR9&dq=low+environmental+impact+polymers&ots=7CtPtQXSom&sig=H\\_U5xp5\\_3Mf2L43qwbLeMucgXA4#v=onepage&q&f=false](https://books.google.com.br/books?hl=pt-BR&lr=&id=OE9AQp6UyXwC&oi=fnd&pg=PR9&dq=low+environmental+impact+polymers&ots=7CtPtQXSom&sig=H_U5xp5_3Mf2L43qwbLeMucgXA4#v=onepage&q&f=false). Acesso em: 01 set. 2022.

ÚLTIMOS dias de superação da Terra. **Earth Overshoot Day**, 2022. Disponível em: <https://www.overshootday.org/newsroom/past-earth-overshoot-days/>. Acesso em: 13 ago. 2022.

UNIVERSITY OF APPLIED SCIENCES FH CAMPUS WIEN; CIRCULAR ANALYTICS TK GMBH. Design de embalagem para reciclagem: Recomendação Global para o design de embalagens circulares. Viena: 2023. 70 p.

VOCÊ sabe o que é a Agenda 2030? E o que temos a ver com isso? **Justiça do Trabalho TRT da 4ª Região (RS)**, 2021. Disponível em: <https://www.trt4.jus.br/portais/trt4/modulos/noticias/447538#:~:text=A%20Agenda%202030%20%C3%A9%20um,maiores%20desafios%20do%20mundo%20contempor%C3%A2neo>. Acesso em: 19 ago. 2022.

WALKENSTRÖM, Pernilla.; HERMANSSON, Anne-Marie. *Mixed gels of fine-stranded and particulate networks of gelatin and whey proteins.* **Food Hydrocolloids**, [S.L.], v. 8, n. 6, p. 589-607, dez. 1994. Elsevier BV. [http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x\(09\)80067-2](http://dx.doi.org/10.1016/s0268-005x(09)80067-2).

WANG, Wenwang *et al.* Using Liquid Smoke to Improve Mechanical and Water Resistance Properties of Gelatin Films. **Journal Of Food Science**, [S.L.], v. 81, n. 5, p. 1151-1157, 7 abr. 2016. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1111/1750-3841.13282>.

WANG, Wen-Qiong; BAO, Yi-Hong; CHEN, Ying. *Characteristics and antioxidant activity of water-soluble Maillard reaction products from interactions in a whey protein isolate and sugars system*. **Food Chemistry**, [S.L.], v. 139, n. 1-4, p. 355-361, ago. 2013. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2013.01.072>. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0308814613001076>. Acesso em: 30 maio 2023.

YANG, J.; WEBB, A. R.; AMEER, G. A. *Novel Citric Acid-Based Biodegradable Elastomers for Tissue Engineering*. **Advanced Materials**, [S.L.], v. 16, n. 6, p. 511-516, 18 mar. 2004. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.200306264>.

YU, Jiugao.; WANG, Ning.; MA, Xiaofei. *The Effects of Citric Acid on the Properties of Thermoplastic Starch Plasticized by Glycerol*. **Starch - Stärke**, [S.L.], v. 57, n. 10, p. 494-504, out. 2005. Wiley. <http://dx.doi.org/10.1002/star.200500423>. Disponível em: <https://www.semanticscholar.org/paper/The-Effects-of-Citric-Acid-on-the-Properties-of-by-Jiugao-Ning/912e1ca1583c2d4b7d493d630b03493a32be82b0>. Acesso em: 23 set. 2022.

YUPER. Yuper, 2022. Disponível em: <https://www.yuper.com.br/>. Acesso em: 29 set. 2022.

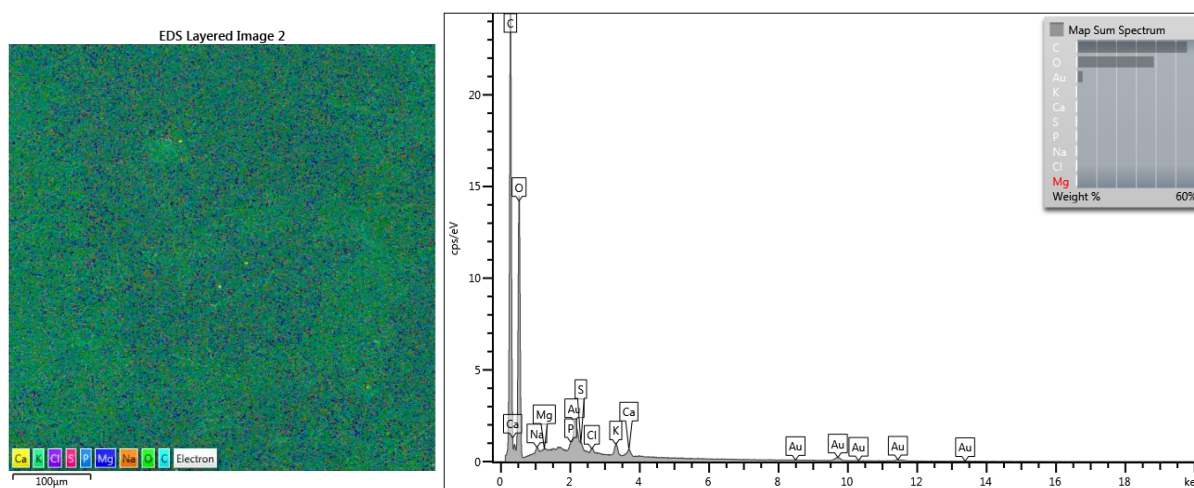
ZORNIO, C. F. *et al.* Beta-Cicloextrina enxertada na fibra de algodão utilizando o ácido cítrico como reticulante: análise estatística dos parâmetros de reação. In: CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS, 12., 2013, Florianópolis. **12º Congresso Brasileiro de Polímeros (12ºCBPol)**. Florianópolis: [S.I.], 2013. Disponível em: <http://e-democracia.com.br/cbpol/anais/2013/pdf/6FBQ.pdf>. Acesso em: 01 set. 2022.

## APÊNDICE A

### ESPECTROS EDS DAS AMOSTRAS

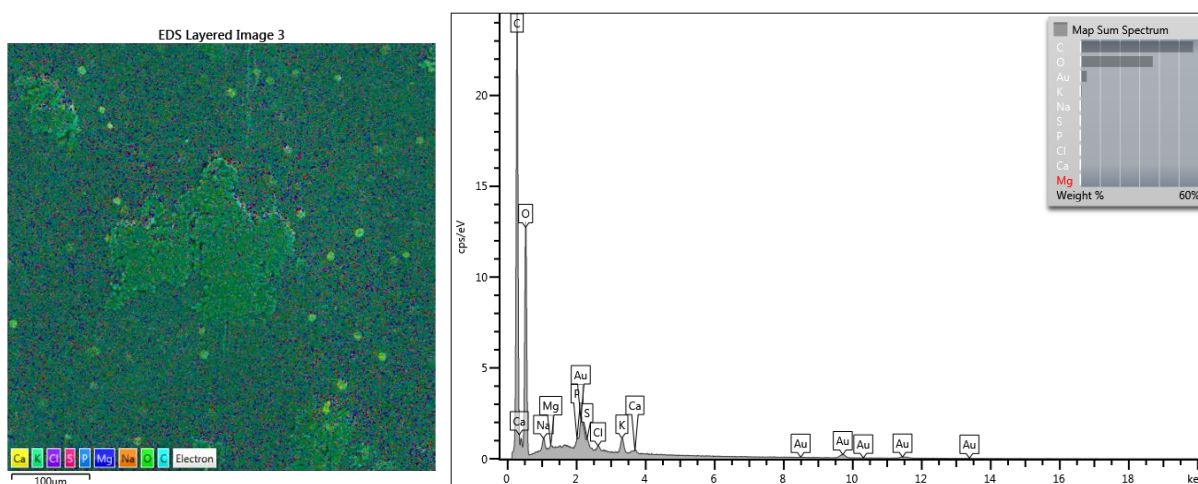
Os resultados da caracterização elemental, realizada por meio do método de EDS, estão apresentados nas Figuras 52, 53, 54, 55, 56 e 57, sendo que o ouro deve ser desconsiderado, visto que o elemento foi depositado nas amostras para metalização das mesmas, conforme descrito no item 4.5.3.1.

Figura 52 – Espectro EDS da amostra BR10



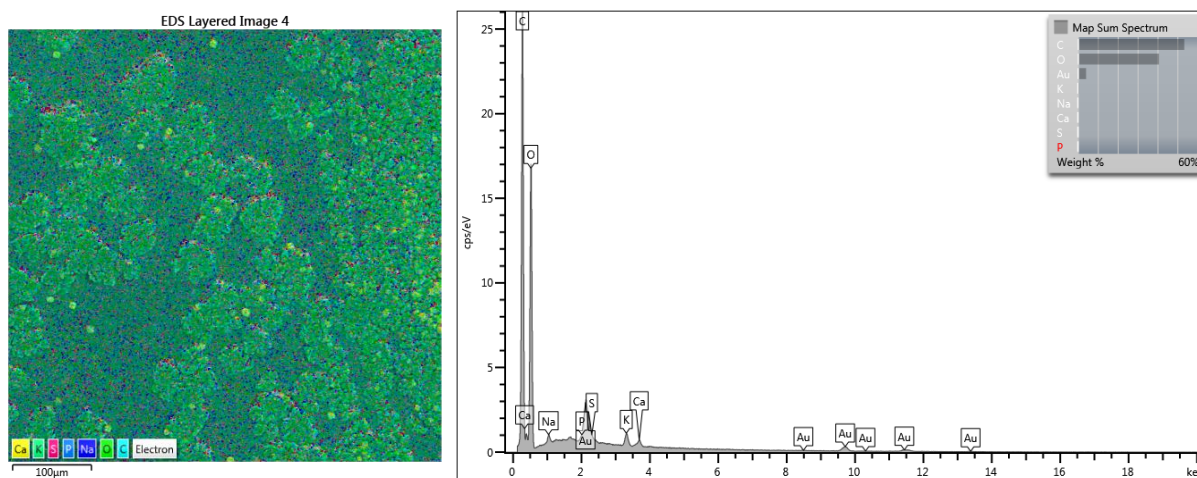
Fonte: A autora (2023).

Figura 53 – Espectro EDS da amostra AC10 10



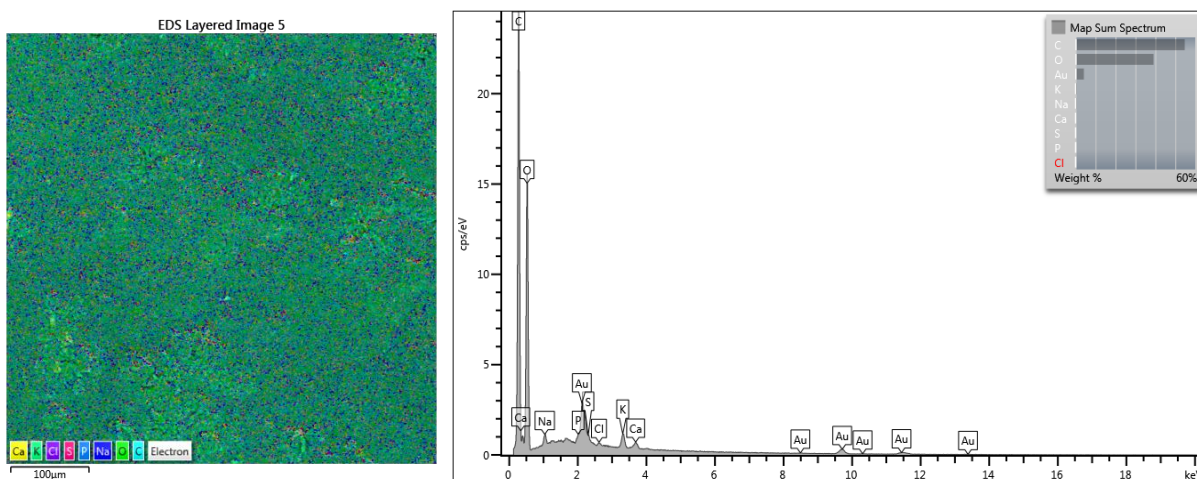
Fonte: A autora (2023).

Figura 54 – Espectro EDS da amostra AC20 10



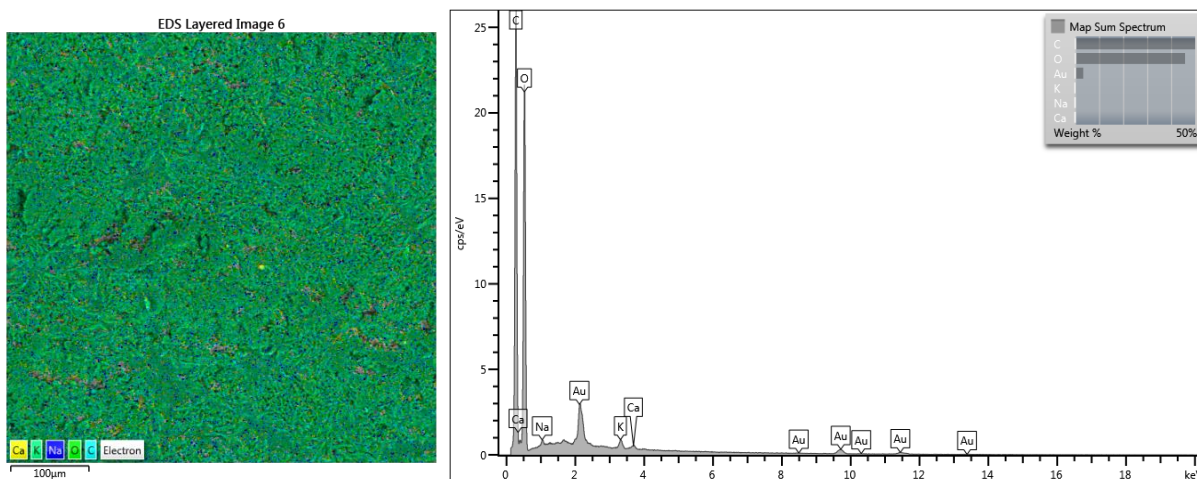
Fonte: A autora (2023).

Figura 55 – Espectro EDS da amostra AC30 10



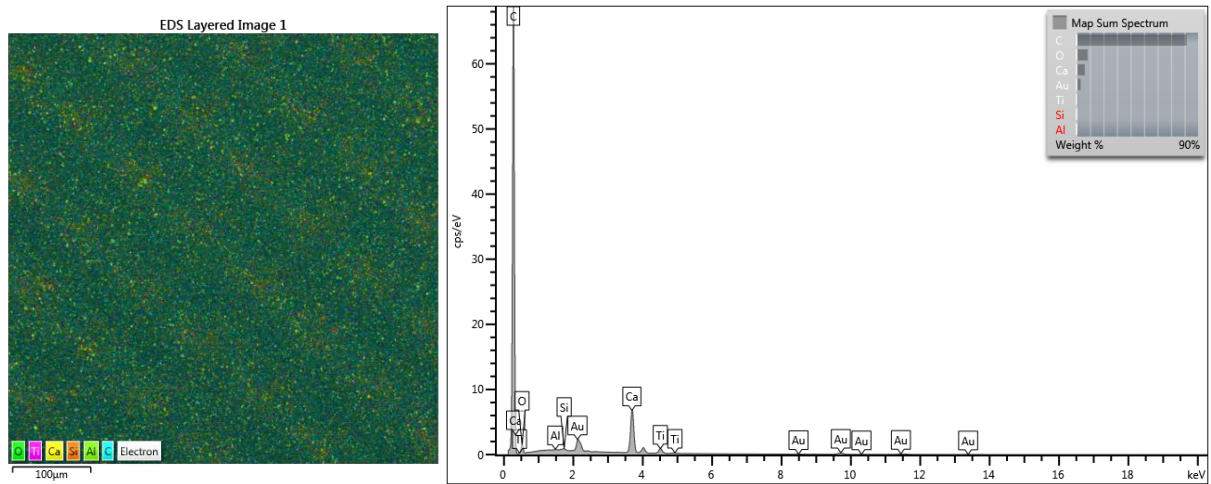
Fonte: A autora (2023).

Figura 56 – Espectro EDS da amostra AC40 10



Fonte: A autora (2023).

Figura 57 – Espectro EDS da amostra padrão



Fonte: A autora (2023).

As análises dos espectros estão citadas no subitem 5.1.3.1.

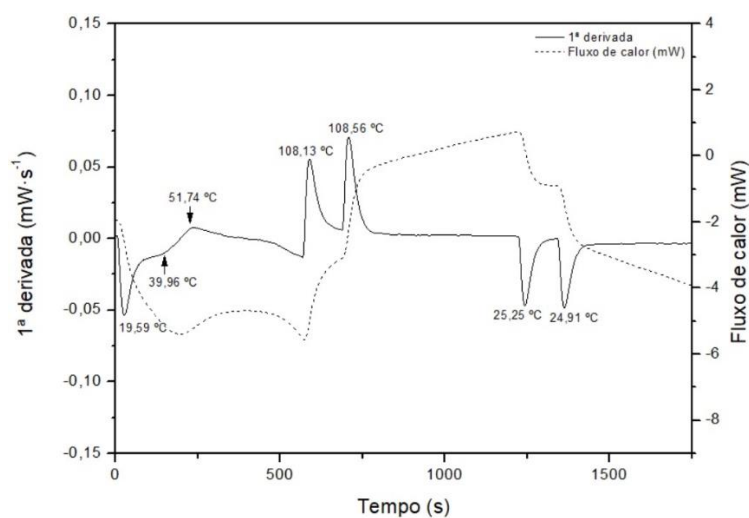


## APÊNDICE B

### DSC COMPLETO DOS REAGENTES E FILMES

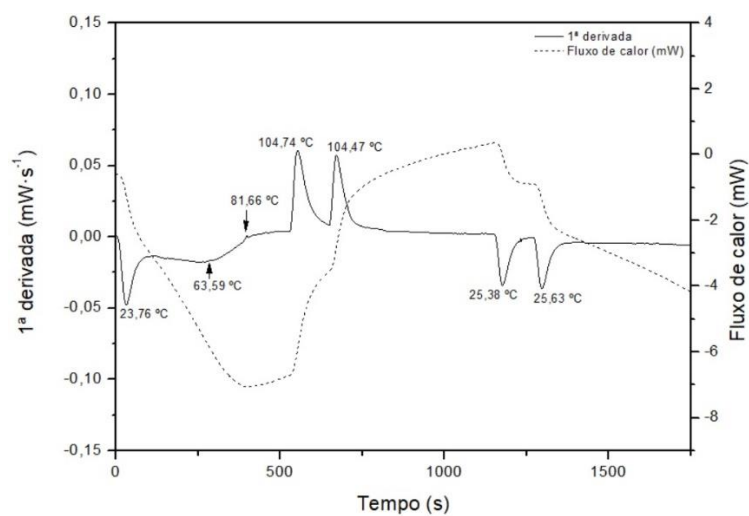
Nesta seção serão apresentados os gráficos DSC completos das análises realizadas no subitem 5.1.5.2. As Figuras 58 e 59 são referentes ao soro de leite em pó e a gelatina, respectivamente, as quais possuem comportamentos muito semelhantes com  $T_g$  muito próximas e dois pontos de picos em temperaturas próximas, sendo o primeiro entre 104 °C e 109 °C e o segundo entre 24 °C e 26 °C.

Figura 58 – Curva de DSC completo do soro de leite em pó



Fonte: A autora (2023).

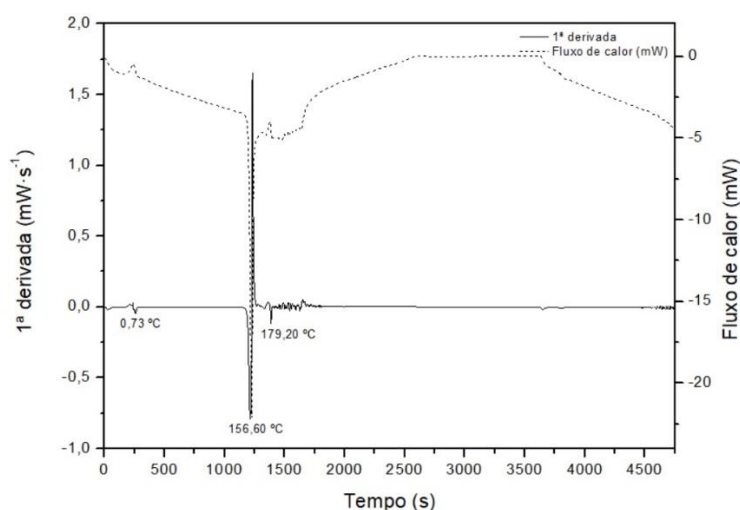
Figura 59 – Curva de DSC completo da gelatina



Fonte: A autora (2023).

A Figura 60 ilustra o DSC do reticulante, tendo uma  $T_g$  significativamente baixa. Seu principal pico é em torno de  $156\text{ }^\circ\text{C}$ , temperatura próxima ao ponto de fusão do reagente. O terceiro pico significativo é observado em  $179,2\text{ }^\circ\text{C}$ , próximo ao seu ponto de ebulição e, segundo Dabove (2013), quando o ácido cítrico é aquecido acima de  $175\text{ }^\circ\text{C}$ , há a decomposição do reagente através da perda de dióxido de carbono e água.

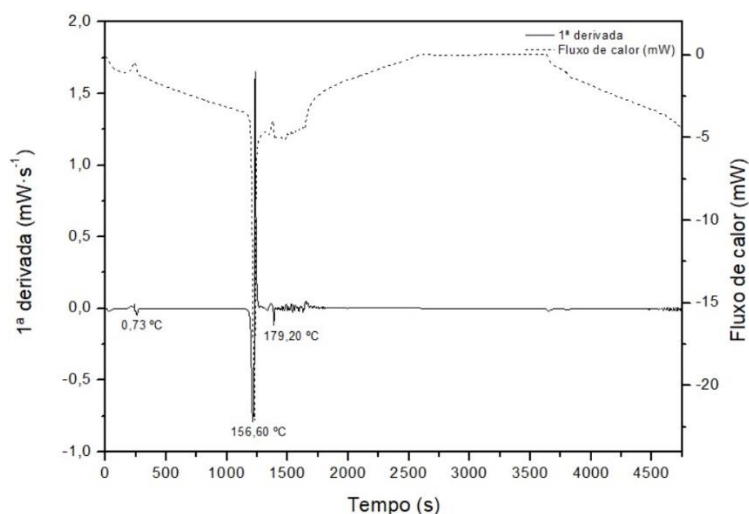
Figura 60 – Curva de DSC completo do ácido cítrico



Fonte: A autora (2023).

As Figuras 61, 62, 63, 64 e 65 são referentes às formulações a base de soro de leite e gelatina com adição de ácido cítrico.

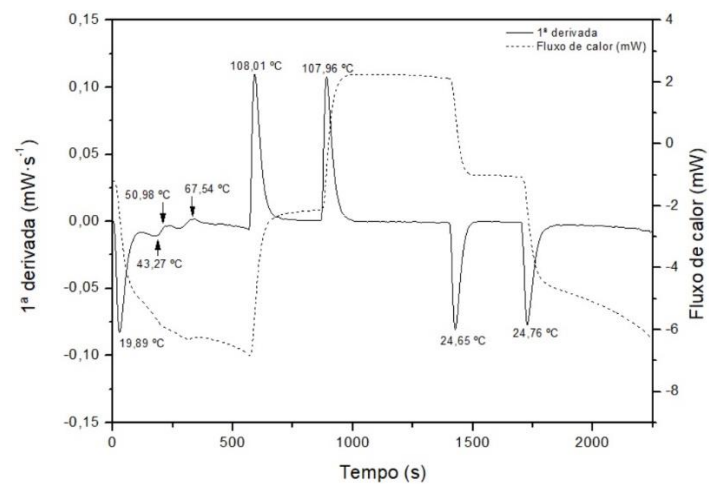
Figura 61 – Curva de DSC completo da amostra BR



Fonte: A autora (2023).

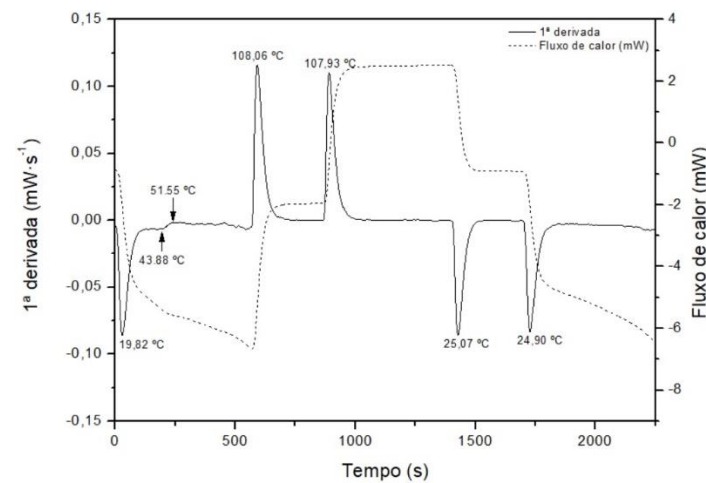


Figura 62 – Curva de DSC completo da amostra AC10



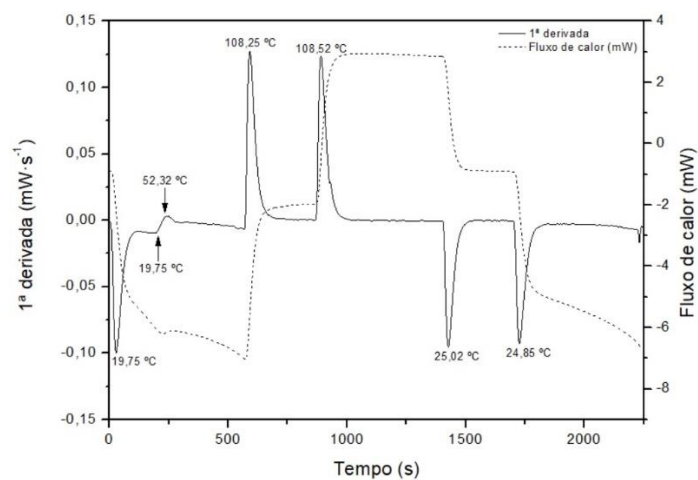
Fonte: A autora (2023).

Figura 64 – Curva de DSC completo da amostra AC30



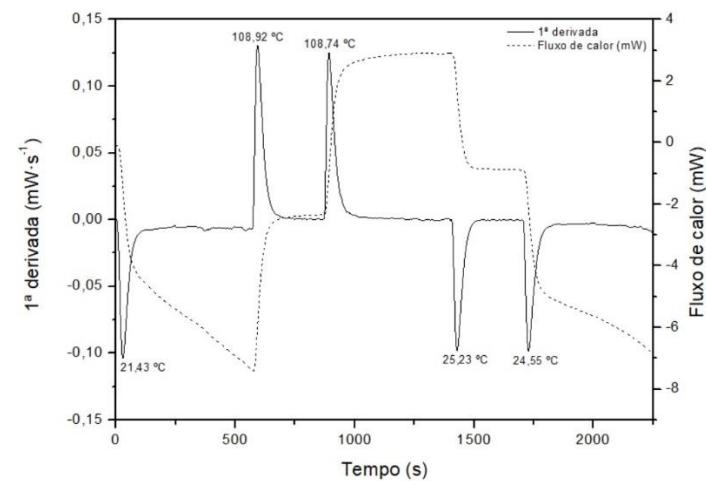
Fonte: A autora (2023).

Figura 63 – Curva de DSC completo da amostra AC20



Fonte: A autora (2023).

Figura 65 – Curva de DSC completo da amostra AC40



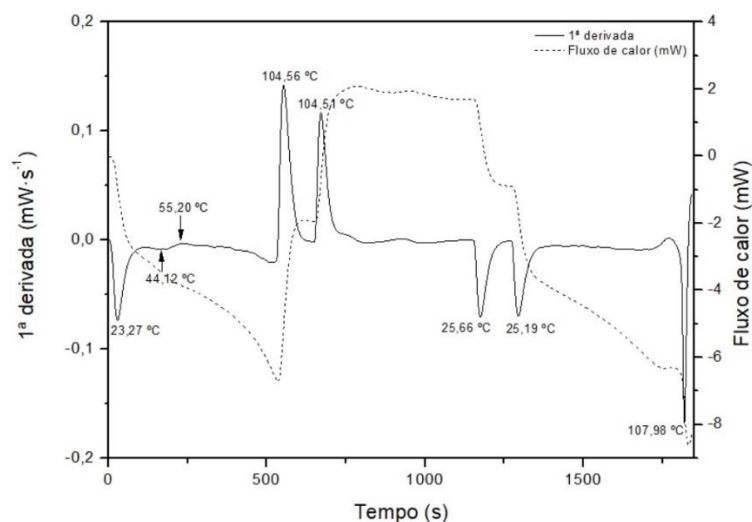
Fonte: A autora (2023).

As análises térmicas dos filmes preparados apresentam resultados muito próximos, tendo valores de  $T_g$  entre a  $T_g$  dos reagentes e igualmente a aparição de dois pontos de picos, sendo o primeiro entre 107 °C e 109 °C, ficando próximo aos picos do soro de leite em pó, e o segundo entre 24 °C e 26 °C, tendo o mesmo comportamento de ambos os reagentes.

A incorporação do ácido cítrico nos filmes apresentou uma alteração significativa na região logo após a  $T_g$ , onde a amostra BR apresenta dois picos na região entre 60 °C e 75 °C, sendo que as temperaturas sofrem redução conforme há o aumento do percentual de ácido cítrico na formulação.

A Figura 66 apresenta o DSC completo da amostra padrão.

Figura 66 – Curva de DSC completo do padrão



Fonte: A autora (2023).

A amostra padrão apresenta o mesmo comportamento que os filmes produzidos, tendo uma  $T_g$  levemente elevada em relação à  $T_g$  dos filmes produzidos, mas dois pontos de picos de faixas de temperaturas próximas. O primeiro ponto possui temperatura em torno de 104 °C, muito próxima às temperaturas apresentadas para a gelatina, e o segundo ponto possui temperaturas próximas à 25 °C, sendo semelhantes aos reagentes e filmes produzidos.