



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA  
CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE QUÍMICA

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE  
ALIMENTOS**

**ANNA PAULA CARMINATTI MARTINS**

Florianópolis  
dezembro/2010

**Anna Paula Carminatti Martins**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE  
ALIMENTOS**

Relatório apresentado ao Departamento de Química  
da Universidade Federal de Santa Catarina,  
como requisito parcial da disciplina de  
Estágio Supervisionado II (QMC 5512)

**Orientador: Prof. Dr. Valdir Soldi**

Florianópolis  
12/2010

**Anna Paula Carminatti Martins**

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES  
BIODEGRADÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS DE  
ALIMENTOS**

---

Profa. Dra. Inês Maria Costa Brighente  
Coordenadora de Estágios do Curso de Química-Bacharelado

Banca Examinadora:

---

Prof. Dr. Valdir Soldi  
Orientador

---

Prof. Dr. Giovanni Finoto Caramori

---

Profa. Dra. Maria Marta de Souza Sierra

Florianópolis  
dezembro/2010

## Sumário

---

<b>Lista de figuras .....</b>	<b>iv</b>
<b>Lista de tabelas.....</b>	<b>v</b>
<b>Resumo .....</b>	<b>vi</b>
<b>1 Introdução e Justificativa.....</b>	<b>1</b>
<b>2 Revisão da Literatura .....</b>	<b>3</b>
2.1 Biopolímeros.....	3
2.1.1 Proteína Isolada de soja (SPI).....	3
2.2 Aditivos a matriz polimérica .....	6
2.2.1 Plastificantes .....	6
2.2.2 Óleo de buriti.....	7
2.2.3 Óleo essencial de canela .....	9
<b>3 Objetivos.....</b>	<b>11</b>
3.1 Objetivos Gerais .....	11
3.2 Objetivos Específicos .....	11
<b>4. Metodologia.....</b>	<b>12</b>
4.1 Reagentes .....	12
4.2 Preparações dos filmes .....	12
4.3 Caracterização.....	13
4.3.1 Morfologia .....	13
4.2.2 Análise Mecânica .....	13
4.2.3 Análise Térmica .....	13
<b>5 Resultados e Discussão.....</b>	<b>14</b>
5.1 Morfologia (MEV).....	16
5.2 Propriedades Mecânicas .....	18
5.3. Propriedades Térmicas.....	21
5.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC.....	21
5.3.2. Análise Termogravimétrica – TGA .....	25
<b>6 Conclusão .....</b>	<b>29</b>
<b>7 Bibliografia.....</b>	<b>30</b>

## Lista de figuras

---

Figura 1. Ilustração da condensação entre aminoácidos. ....	4
Figura 2. Ilustração gráfica das estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias das proteínas.....	5
Figura 3. Diagrama de solubilidade para a SPI em função do pH da solução. <sup>3</sup> .....	5
Figura 4. Ilustração da estrutura molecular do glicerol.....	7
Figura 5. Fruto do Buritizeiro, mostrando a casca e a polpa de cor amarelada. ....	7
Figura 6. Ilustração da estrutura molecular do cinamaldeído.....	10
Figura 7. Fotografia dos filmes de SPI puro e com os diferentes aditivos.....	15
Figura 8. Micrografias da superfície e fratura dos filmes com aumento de 30, 2.000 e 500 vezes .....	17
Figura 9. Curvas representativas de tensão <i>versus</i> deformação. ....	19
Figura 10. Curva termogravimétrica para os diferentes filmes na taxa de aquecimento de 10 °C min <sup>-1</sup> e fluxo de nitrogênio constante (50 mL min <sup>-1</sup> ) .....	26

## **Lista de tabelas**

---

Tabela 1. Avaliação subjetiva dos biofilmes com diferentes aditivos. ....	15
Tabela 2. Propriedades mecânicas para os diferentes sistemas estudados. ....	20
Tabela 3. Temperaturas de transição vítrea dos filmes .....	23
Tabela 4. Valores registrados das diferentes temperaturas de máxima velocidade degradação na “Etapa II”, por DTG.....	27

## Resumo

---

Grande parte do consumo mundial de embalagens é derivada de polímeros sintéticos. Embora sua aplicação seja extremamente útil nos dias atuais, após serem descartados podem permanecer muito tempo no ambiente. Este fato aumenta a poluição ambiental, que é um dos fatores que mais contribui atualmente para o aquecimento global. Portanto, precisamos repensar o modelo de consumo, de forma a reduzir, reutilizar e reciclar.

Com o intuito de reduzir os impactos ambientais que decorrem da acumulação de plásticos derivados de polímeros sintéticos, foi realizada a produção de filmes biodegradáveis derivados de proteína isolada de soja, com a incorporação de agentes plastificantes (glicerol e óleo de buriti) e ativos (óleo de buriti e óleo essencial de canela) em diferentes concentrações, propiciando novos materiais, que foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades mecânicas e térmicas.

Os resultados revelaram que ocorreu um maior efeito plastificante no filme contendo o óleo de buriti na presença de óleo essencial de canela, embora as análises mecânicas tenham demonstrado o contrário devido à formação de domínios no material. Estes dados são de grande importância para constatar o potencial efeito plastificante que o óleo de buriti contém, quando incorporado de maneira eficiente.

*Palavras-chave: filmes biodegradáveis; proteína isolada de soja; óleo de buriti; óleo essencial de canela.*

# 1 Introdução e Justificativa

---

As embalagens compoem grande parte dos descartes diários dos resíduos domiciliares. Embora correspondam a pequena parte do lixo mundial, os resíduos domésticos são os mais impactantes ao meio ambiente.<sup>1</sup> Com a nova conscientização em busca da utilização de produtos ecologicamente corretos, a produção de embalagens biodegradáveis tem se mostrado muito promissora e importante para um desenvolvimento mais sustentável.

Grande parte do consumo mundial de embalagens é derivada de polímeros sintéticos. Devido a sua alta estabilidade físico-química e grande durabilidade, após serem descartados, podem permanecer muito tempo no ambiente, com tempo de degradação na ordem de 100 anos.<sup>2</sup> Além disso, sua decomposição pode dar origem a substâncias nocivas como a dioxinas, furanos e ftalatos, dentre outros que afetam a saúde humana e o ambiente. Este fato aumenta a poluição ambiental, que é um dos fatores que mais contribui atualmente para o aquecimento global.<sup>3</sup>

Com o objetivo de reduzir os impactos ambientais que decorrem da acumulação de plásticos derivados de polímeros sintéticos, pesquisas estão sendo desenvolvidas para a produção de embalagens derivadas de polímeros de fontes renováveis e que se degradam com o tempo através de mecanismos naturais. Estes compostos, chamados de biopolímeros, podem ser encontrados facilmente na natureza dentro do grupo dos polissacarídeos (Ex. amido, celulose), das proteínas (Ex. proteína isolada de soja, gelatina), e dos poliésteres (Ex. polihidroxicanoatos-PHAs), dentre outros.

A proteína isolada de soja (SPI) vem se destacando como uma nova alternativa para ser a base polimérica na produção desses tipos de filmes. Um dos exemplos mais impressionantes do potencial uso da soja deve-se a Henry Ford. Ele foi pioneiro no uso de proteína de soja como plásticos e fibras têxteis, chegando até mesmo a construir o corpo completo de um automóvel com plásticos derivados de soja para demonstrar a sua durabilidade.<sup>4</sup>

Materias obtidos unicamente com essa matéria prima possuem propriedades pouco satisfatórias. Portanto, são necessários alguns aditivos à matriz polimérica para melhorar suas propriedades físico-químicas. Com novos estudos, abre-se também a possibilidade de adicionar à embalagem agente ativos com efeitos



bactericida, antifúngico, antivirais, antioxidantes, dentre outros, chamados de embalagens ativas.

Neste contexto, o presente estudo tem como objetivo preparar e caracterizar filmes à base de proteína isolada de soja, utilizando aditivos na matriz polimérica, com o intuito de modificar algumas propriedades físico-químicas, assim como o de atribuir funcionalidade ao material. Também poderá contribuir para futuras pesquisas na produção de embalagens biodegradáveis, que obtenham um custo-benefício vantajoso, para substituir os atuais produtos que estão no mercado, minimizando os prejuízos ao meio ambiente.

## 2 Revisão da Literatura

---

### 2.1 Biopolímeros

Os polímeros são formados pela repetição de um grande número de unidades ligadas entre si. Ao mudar o tipo de unidade, chamados monômeros, ou a maneira como estas unidades se arranjam no polímero, são obtidos materiais com propriedades bem diferentes.

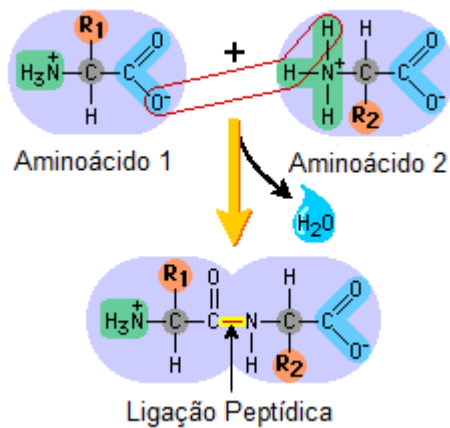
Os biopolímeros ocorrem de forma natural e podem ser produzidos tanto por sistemas biológicos (como animais, plantas e microorganismos), classificados como polímeros biodegradáveis naturais; como também derivados de precursores biológicos, como aminoácidos, açúcares e óleos naturais, classificados como polímeros biodegradáveis sintéticos.<sup>5</sup> Os polissacarídeos, as proteínas e os PHAs (produzidos por bactérias) são exemplos de polímeros biodegradáveis naturais.

Para um material ser chamado de biodegradável, ele deve ser degradado completamente por microorganismos vivos e/ou enzimas, gerando compostos naturais como CO<sub>2</sub>, água, metano, hidrogênio e biomassa.<sup>3, 6-8</sup>

Existem várias pesquisas, dedicada à produção de plásticos biodegradáveis, utilizando principalmente polissacarídeos e proteínas como a matriz polimérica, devido aos estudos apontarem boas propriedades formadoras de filmes e exibirem valores satisfatórios à barreira a gases, além do baixo custo e viabilidade do material.<sup>9</sup> Neste presente trabalho iremos focar nossas atenções à proteína isolada de soja.

#### 2.1.1 Proteína Isolada de soja (SPI)

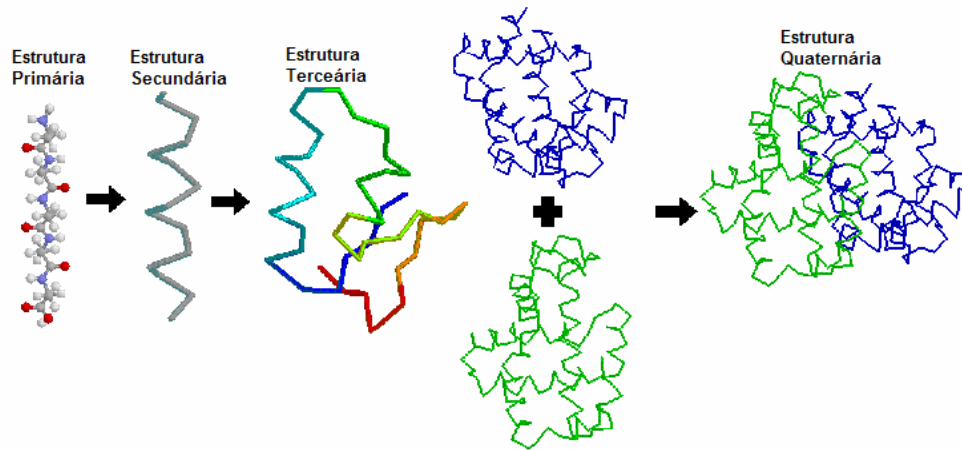
As proteínas são polímeros de estrutura complexa, que são sintetizados pelos organismos vivos através da condensação de inúmeras moléculas de  $\alpha$ -aminoácidos, ilustrada na Figura 1. Existe uma diversidade enorme de proteínas encontradas na natureza, devido a variada combinação de aminoácidos unidos covalentemente, o que lhes confere distintas atividades.



**Figura 1.** Ilustração da condensação entre aminoácidos.

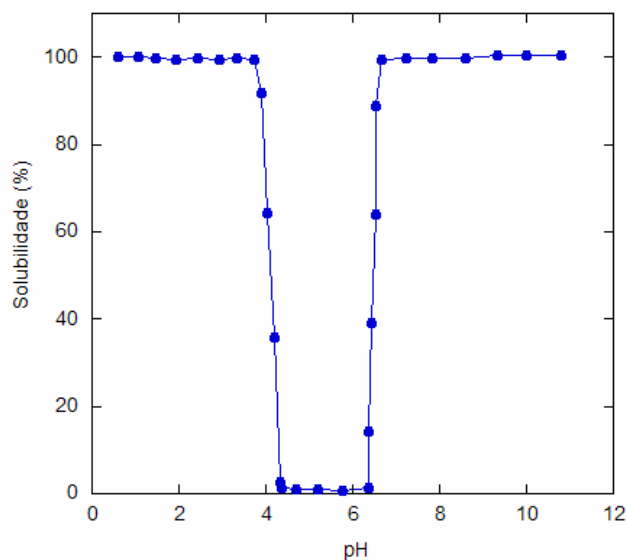
A proteína isolada de soja é constituída de estruturas variadas, formadas a partir de um conjunto de 18 aminoácidos diferentes.<sup>4, 10-11</sup>. As estruturas espaciais formada por esses aminoácidos podem sofrer alterações pela desnaturação de suas ligações intramoleculares não-covalentes, como as ligações de hidrogênio, causando a abertura das cadeias poliméricas e produzindo maiores interações entre cadeias de aminoácidos, possibilitando interações com outras moléculas para melhorar as propriedades dos filmes.

A Figura 2 abaixo ilustra as formas espaciais das estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias da proteína. As forças que estabilizam essas estruturas podem ser modificadas em função do pH da solução, variando assim sua solubilidade, pois valores muito altos ou muito baixos do pH afetam a ionização de grupamentos da proteína e conferem à molécula uma elevada carga positiva ou negativa ocasionando repulsão intramolecular, com exposição do interior hidrofóbico.



**Figura 2.** Ilustração gráfica das estruturas primárias, secundárias, terciárias e quaternárias das proteínas.

Na Figura 3 é mostrado o diagrama de solubilidade da SPI em função do pH da solução. Estudos demonstram que a modificação alcalina de adesivos e filmes à base de proteína de soja aumenta a resistência mecânica e melhora a aparência dos mesmos, sem alterar, no entanto, propriedades como permeabilidade aos vapores de água e ao oxigênio.<sup>4, 10</sup>



**Figura 3.** Diagrama de solubilidade para a SPI em função do pH da solução.<sup>4</sup>

A proteína derivada da soja tem se tornando um grande alvo na produção de filmes biodegradáveis pela sua aplicabilidade como adesivos, plásticos, dentre outros, e pela larga produção de soja nos agronegócios, criando a possibilidade de

se produzir filmes de produtos de fonte renovável e que se degradam naturalmente, minimizando os prejuízos ao meio ambiente.

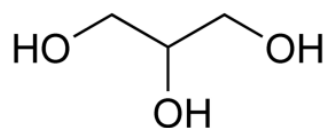
## **2.2 Aditivos a matriz polimérica**

A introdução de aditivos a matriz polimérica tem o intuito de melhorar determinadas características dos filmes produzidos, pelo seu potencial em modificar propriedades físicas e/ou mecânicas, gerando também a possibilidade de produção de embalagens funcionais, com adição de agentes ativos que podem conferir propriedades bactericidas, fungicidas dentre outras.

### **2.2.1 Plastificantes**

Biofilmes obtidos exclusivamente a partir de proteínas apresentam geralmente baixa elasticidade e são quebradiços, sendo que a introdução de plastificantes têm sido uma ótima alternativa para conferir uma maior elasticidade ao sistema. Os plastificantes são geralmente substâncias de alto ponto de fusão e baixa volatilidade, que devem ser compatíveis com o biopolímero para garantir sua eficiência. Interagem com a interface do polímero, enfraquecendo as forças intermoleculares, dando maior mobilidade às cadeias formadoras da matriz polimérica e conseqüentemente, aumentando a flexibilidade dos filmes.<sup>3, 6, 8-9, 11-12</sup>

Os plastificantes mais empregados na produção de filmes a base de proteínas são os polióis, tais como o glicerol e o sorbitol, que possuem boa interação com o polímero devido a sua estrutura e seu caráter hidrofílico.<sup>3, 6, 8-9</sup> Na Figura 4 é ilustrado a estrutura molecular do glicerol, que possui 3 carbonos ligados a 3 hidroxilas. O aumento do teor de plastificantes como o glicerol pode levar ao aumento, também, da permeabilidade aos gases de filmes hidrofílicos, pois diminui a densidade entre as suas moléculas, facilitando a difusão dos gases através do material.<sup>9</sup>



**Figura 4.** Ilustração da estrutura molecular do glicerol.

Outros trabalhos citando o uso de óleos vegetais como plastificantes de materiais poliméricos estão surgindo. Fang et al<sup>13</sup> usaram um derivado de ácido graxo (C18:1, Z) como plastificante. Os autores mostraram que a incorporação de cadeias laterais ao polímero provoca um impacto significativo na plasticidade do material.<sup>14</sup> Ainda, Mali et al ressaltaram que quando se deseja reduzir o caráter hidrofílico dos filmes, os ácidos graxos podem ser empregados como plastificantes.<sup>9</sup>

### 2.2.2 Óleo de buriti

O óleo de buriti é um óleo vegetal extraído tanto da polpa como da casca do fruto, ilustrado na Figura 5, proveniente do buritizeiro. Estas árvores estão presentes em grande abundância em áreas alagadas na região norte, principalmente no Pará e Amazonas, e também nos estados do nordeste e centro-oeste. Em algumas regiões da Amazônia o buriti não é muito valorizado, e acaba sendo carregados pelas águas dos rios todos os anos, desperdiçando este fruto de tantas potencialidades.<sup>15</sup>



**Figura 5.** Fruto do Buritizeiro, mostrando a casca e a polpa de cor amarelada.

O interesse científico por óleos vegetais vem se tornando cada vez mais freqüente. Pesquisadores do Instituto de Química da Universidade de Brasília estudaram a utilização do Óleo de Buriti, como agente plastificante hidrofóbico ao

amido, constatando ainda uma maior estabilidade térmica comparada ao glicerol.<sup>14</sup> Como também Pimentel et al<sup>16</sup> e Schlemmer et al<sup>17</sup> mostraram que o óleo de buriti pode agir como plastificante de filmes de amido. A semelhança do caráter químico entre a proteína e o amido sugere que o óleo de buriti também poderá ser eficiente na produção de plásticos biodegradáveis tendo como matriz polimérica a proteína isolada de soja.

Na **Patente Registrada no INPI – DF**, que esta anexada na tese de mestrado sobre as propriedades físicas das modificações do óleo de buriti em materiais poliméricos<sup>18</sup>, diz:

*“...o óleo [de Buriti] como aditivo polimérico de múltiplas funções, permite a produção de materiais compósitos plastificados que absorvem a radiação eletromagnética na região do ultravioleta e visível (150 a 700nm), apresentam cor amarela, fotoluminescência (500 a 650nm), maior estabilidade térmica que os polímeros isentos desse aditivo e boas propriedades mecânicas, incluindo maior maleabilidade.”*

Ou seja, com a incorporação do óleo de buriti à matriz polimérica, além de proporcionar boas propriedades mecânicas e de estabilidade, esta combinação resulta em um plástico capaz de assimilar parte da radiação solar, inclusive os raios ultravioleta. No site de notícias da Ambiente Brasil <sup>19</sup>, divulga que pesquisas comprovam que a adição do óleo de buriti fez com que o polímero passasse a absorver a radiação solar e a funcionar como elemento fotoprotetor.

Em uma entrevista para o jornal da Universidade Federal do Pará, Beira do Rio, em fevereiro de 2010, o professor e pesquisador Sanclayton Moreira revela: <sup>20</sup>

*“O óleo possui a capacidade de não apenas absorver, mas também refletir luz. Poucos materiais têm este potencial. Diante da luz ultravioleta, o óleo, geralmente amarelo, muda de cor e passa a ser verde e isso acontece também com o plástico de buriti que criamos”,*

ao propor pesquisas para a produção de LED com plástico e óleo de buriti.

O óleo de buriti é uma substância de composição complexa, sendo o betacaroteno e o ácido oléico os dois principais componentes entre os vários presentes no óleo, e que possui o maior percentual de betacaroteno dentre todas as plantas conhecidas (responsável pela propriedade de absorção de luz). Já o ácido oléico, presente em 76% do óleo de buriti, é o responsável pela emissão de luz.<sup>21</sup>

Dadas estas informações e comprovações a partir dos estudos feitos por diversos pesquisadores, como por exemplo Durães et al.<sup>21</sup>, mostraram que o óleo de buriti quando misturado a determinados polímeros são obtidos materiais fotoprotetores e fotoluminescentes, mais flexíveis e com excelente estabilidade térmica. Portanto, desperta o interesse para estudos na produção de filmes biodegradáveis de SPI agregando estas excelentes características com intuito de melhorar suas propriedades e prevenir a qualidade dos alimentos.

Estudos também mostraram que além do óleo de buriti ser um agente antioxidante<sup>15</sup>, devido a presença do betacaroteno<sup>18</sup>, outra característica é a capacidade de acelerar a degradação do polímero, verificada em testes preliminares.<sup>22</sup>

Uma importante informação que também deve ser ressaltada é o estudo que está sendo realizado a respeito do desenvolvimento sustentável de várias famílias que vivem da extração manejada do buriti.<sup>23</sup> Os projetos prevêem ações interdisciplinares, envolvendo o setor produtivo e varias instituições de pesquisa, ensino e extensão, para realizar a prospecção, coleta, introdução, conservação e caracterização morfológica e molecular das fruteiras.<sup>24</sup>

Tantas vantagens e características a serem intruduzidas ao biopolímero, com intuito de desenvolver um material que preserve a qualidade dos alimentos e também o meio ambiente, o óleo de buriti como agente ativo serve para prevenir as possíveis modificações causadas pelos raios solares, utilizando a sua propriedade fotoprotetora. Uma outra idéia que se tornou interessante foi a incorporação de agente ativo bactericida e antifungico, que podem ser encontrados nas propriedades dos óleos essenciais de canela, onde pesquisas comprovaram que pequenas quantidades já conferem ao filme esta importante característica.<sup>25-26</sup>

### **2.2.3 Óleo essencial de canela**

Nas pesquisas em busca de plásticos biodegradáveis, surgiram idéias de aprimorar as propriedades de preservação, qualidade e segurança dos alimentos. Essa idéia tem como princípio a interação embalagem-produto, com a observação da necessidade de cada alimento.

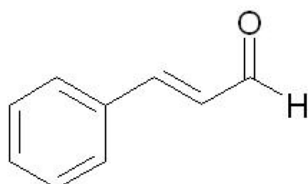


Os óleos essenciais são líquidos aromáticos que evaporam quando expostos ao ar. Sua função envolve sinais de comunicação química com o meio e neste contexto, o óleo essencial de canela tem sido empregado em diversos setores por possuir propriedades antimicrobianas e ser um antioxidante natural.<sup>26-31</sup>

Diversas pesquisas são encontradas no estudo do potencial antimicrobiano do óleo essencial de canela contra infecções oportunistas, incluindo bactérias e fungos.<sup>29</sup> Uma dessas comprovações está descrito no artigo sobre a inibição de fungos, onde constataram que o óleo essencial da canela inibiu completamente o desenvolvimento dos fungos testados.<sup>30</sup>

A presença de aditivos na matriz polimérica também pode gerar modificações significativas nas propriedades do biofilme. Ferreira e colaboradores<sup>25</sup> estudaram a inibição do crescimento de microorganismos em determinados filmes biodegradáveis através de óleos essenciais de banana e canela. Eles concluíram que estes compostos foram capazes de prevenir o crescimento de microorganismos de deterioração e patogênicos, como também conferiram aos filmes odor, cor acentuada e maior espessura. Contudo, a resistência ao rasgamento diminuiu à medida que aumentou as concentrações dos óleos essenciais.<sup>25</sup>

O óleo de canela pode ser extraído tanto da folha como da casca e seu principal constituinte é o aldeído cinâmico, cujo teor pode ser superior a 80%.<sup>32</sup> A Figura 6 abaixo ilustra a estrutura molecular do cinamaldeído.



**Figura 6.** Ilustração da estrutura molecular do cinamaldeído.

A estrutura molecular do cinamaldeído sugere um amplo potencial de comunicação química por ser uma molécula de caráter anfifílico. A esta característica, estão relacionadas às atividades antimicrobianas, fungicidas e inseticidas.<sup>28</sup> Tendo em vista estas importantes propriedades, a incorporação do óleo essencial de canela vem como mais uma alternativa de proporcionar ao filme propriedades funcionais para a proteção, manutenção e qualidade dos alimentos que serão embalados.

## 3 Objetivos

---

### 3.1 Objetivos Gerais

O trabalho tem como objetivo a preparação e caracterização de filmes biodegradáveis derivados de proteína isolada de soja, com a incorporação de agentes plastificantes e agentes ativos para aplicação em embalagem de alimentos.

Esta combinação entre as diferentes propriedades, características e aplicações de cada componente, poderá propiciar a obtenção de um novo material com características biodegradáveis e de menor impacto ambiental.

### 3.2 Objetivos Específicos

- Preparar filmes a base de proteína isolada de soja com a adição de glicerol (como plastificante), óleo de buriti (como plastificante e agente ativo) e óleo essencial de canela (como agente ativo);
- Caracterizar os biofilmes morfológicamente através da análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), para avaliar a interação entre os componentes e sua miscibilidade;
- Avaliar as propriedades mecânicas através de medidas de tensão ruptura, porcentagem de alongação e módulo de elasticidade;
- Analisar as propriedades térmicas dos biofilmes através de análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria diferencial de varredura (DSC).

## 4 Metodologia

---

### 4.1 Reagentes

Os seguintes reagentes foram utilizados durante o desenvolvimento do presente trabalho: proteína isolada de soja (SPI - Supro 780, Solae), glicerol (LAFAN QUÍMICA FINA LTDA), hidróxido de sódio (NaOH - Vetec), óleo essencial de canela e óleo de buriti.

O óleo essencial de canela foi gentilmente cedido por Alessandro Luiz Freire, Coordenador Geral Equipe Harmônica Medicinas Integradas e Diretor Geral Bio Orgânicos, Brasil Empório Orgânico LTDA<sup>33-34</sup>. E o óleo de buriti por Celso Scatena Sant'Anna da *Buriti Comercial LTDA*.

### 4.2 Preparações dos filmes

A técnica usada na produção dos filmes foi através do método “casting”. Este método consiste da dissolução do biopolímero em um solvente, seguido da sua lenta evaporação.

Para a preparação da solução filmogênica, tomou-se como 100% a quantidade total de SPI e 30% foi definido como a quantidade total em massa de aditivos à matriz polimérica. Todas as amostras foram misturadas em 20 mL/g de SPI e deixadas em agitação constante por 1h. Posteriormente, o pH das soluções foram ajustados a 10,0 com NaOH 1,0 mol L<sup>-1</sup>, permanecendo sob agitação por mais 1h.

A espessura dos filmes foi controlada pela deposição do mesmo volume (36 mL) da solução filmogênica, em placas de Teflon®, para a evaporação do solvente. As placas foram deixadas dentro de uma capela de exaustão à temperatura ambiente até completa evaporação do solvente, tomando sempre o cuidado de proteger da luz as soluções contendo o óleo de buriti, e em seguida os filmes foram removidos das placas para posterior caracterização.

## **4.3 Caracterização**

### **4.3.1 Morfologia**

Foi realizado o estudo da morfologia dos filmes, para avaliar a compatibilidade entre os constituintes adicionais com o biopolímero, bem como a homogeneidade/heterogeneidade dos filmes obtidos. As amostras foram avaliadas através de uma avaliação subjetiva do aspecto visual e pela análise de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).

As superfícies dos filmes e suas seções transversais foram fixadas em um suporte metálico e recobertas com uma fina camada de ouro, para posterior observação no microscópio eletrônico de varredura (MEV - Philips XL30).

### **4.2.2 Análise Mecânica**

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por testes de tração usando um aparelho de Ensaio Universal (EMIC-DL-2000). Foram analisadas tensão de ruptura (TR), alongação máxima (%E) e deformação elástica, representada quantitativamente pelo módulo de elasticidade (ou módulo de Young), obtido diretamente a partir da inclinação da curva de tensão vs. deformação na região elástica.

Antes dos testes, os filmes foram mantidos com temperatura e umidade relativa controlada, durante oito dias até atingir o equilíbrio.

### **4.2.3 Análise Térmica**

As temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) dos filmes obtidos foram determinadas utilizando o equipamento DSC-50 da Shimadzu. Aproximadamente 10 mg de amostra foram aquecidas a  $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$  (em fluxo de nitrogênio  $50\text{ mL min}^{-1}$ ), da temperatura ambiente até próximo da temperatura de decomposição ( $230\text{ }^\circ\text{C}$ ). A temperatura de transição vítrea foi calculada no ponto de inflexão na linha base causada pela variação do calor específico da amostra.

Outra técnica foi utilizada, em um analisador termogravimétrico modelo TGA-50 Shimadzu, para avaliar o tempo de degradação e estabilidade do material. As medidas foram conduzidas da temperatura ambiente até 600 °C, em atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 50 mL min<sup>-1</sup> e 10 °C min<sup>-1</sup> de taxa de aquecimento, utilizando cerca de 14 mg de cada amostra.

## 5 Resultados e Discussão

---

Os filmes preparados a partir da proteína isolada de soja (**SPI**) não apresentaram características satisfatórias para uma possível aplicação, como também observado em trabalhos descritos na literatura<sup>4, 11</sup>. Com o intuito de se obter características de maior maleabilidade, foram adicionados à matriz polimérica diferentes quantidades de glicerol como plastificante (20, 30, 40 e 50% em relação a massa de SPI). Primeiramente, através de uma avaliação subjetiva, ou seja, pela observação de uma significativa melhora na sua maleabilidade e um aspecto visual satisfatório, sem no entanto apresentar separação de fases ou excesso visível de plastificante, constatou-se que a amostra que apresentou um melhor desempenho, foi a do filme de SPI com 30% de plastificante, nomeado de **SPI30**.

Foram também realizados testes utilizando o óleo de buriti (OB) como agente plastificante. Porém os resultados foram insatisfatórios, provavelmente pela baixa compatibilidade entre a SPI e o óleo de buriti. No entanto, o óleo de buriti pode conferir propriedades bastante interessantes ao filme, além de minimizar o caráter hidrofílico da matriz polimérica. Foi então adicionado 1% de OB ao filme de SPI com glicerol, nomeado por **SPI30.OB**. Para todas as formulações a porcentagem do biopolímero foi mantida em 70%, e a porcentagem de aditivos, em 30%. Neste caso a adição de 1% de OB reduziu a porcentagem de glicerol.

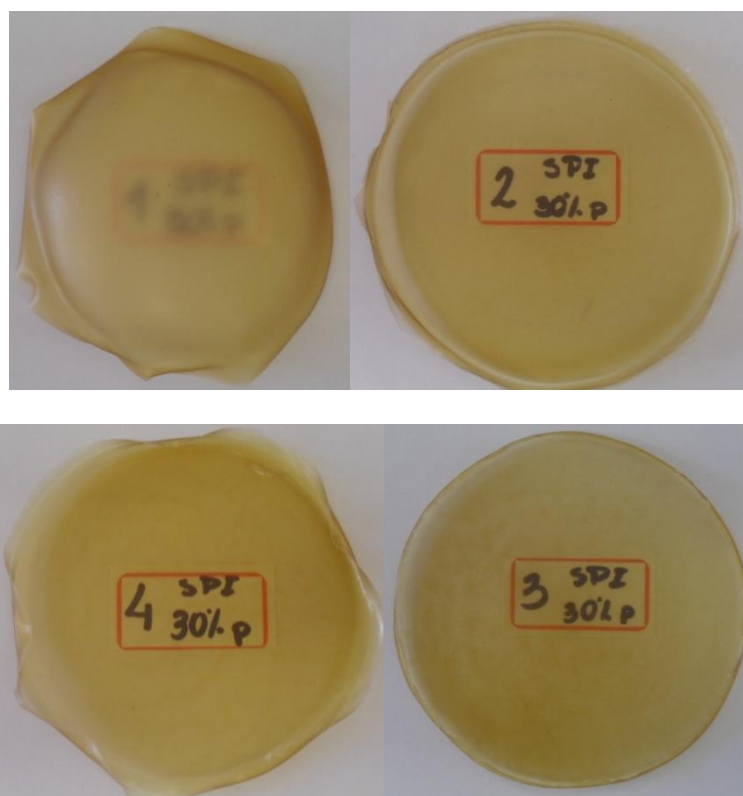
Além disso, para conferir outras propriedades funcionais ao filme, uma pequena quantidade de óleo essencial de canela (OEC) também foi acrescentada a 1% e denominado de **SPI30.OB.OEC**.

Na Tabela 1 estão contidas informações sobre a respectiva avaliação subjetiva dos filmes. Os parâmetros desta avaliação foram estabelecidos verificando os seguintes aspectos: homogeneidade, transparência, flexibilidade e rigidez. Na Figura 7 são mostradas as fotografias dos filmes de SPI na ausência e presença de

aditivos, em que 1, 2, 3 e 4 referem-se aos filmes **SPI**, **SPI30**, **SPI30.OB** e **SPI30.OB.OEC**, respectivamente.

**Tabela 1.** Avaliação subjetiva dos biofilmes com diferentes aditivos.

<b>Filmes</b>	<b>Aspécto visual e de manuseio</b>
<b>1. SPI</b>	homogêneo, opaco, quebradiço, rígido
<b>2. SPI30</b>	homogeneo, transparente, flexível, macio
<b>3. SPI30.OB</b>	heterogêneo, transparente, flexível, macio
<b>4. SPI30.OB.OEC</b>	homogeneo, transparente, flexível-quebradiço, macio-rígido



**Figura 7.** Fotografia dos filmes de SPI puro e com os diferentes aditivos.

O filme preparado a partir da SPI produziu um material bastante quebradiço e opaco (Figura 7.1). Ao inserir o glicerol como plastificante foram observadas características de maior transparência e maleabilidade (Figura 7.2). Já com a presença de 1% de óleo de buriti, o filme apresentou uma pequena separação de

fases (Figura 7.3). Ao adicionar o OEC, observou-se que o mesmo auxiliava na interação entre o OB e a solução filmogênica, porém o produto final (Figura 7.4) foi ligeiramente mais quebradiço com o manuseio.

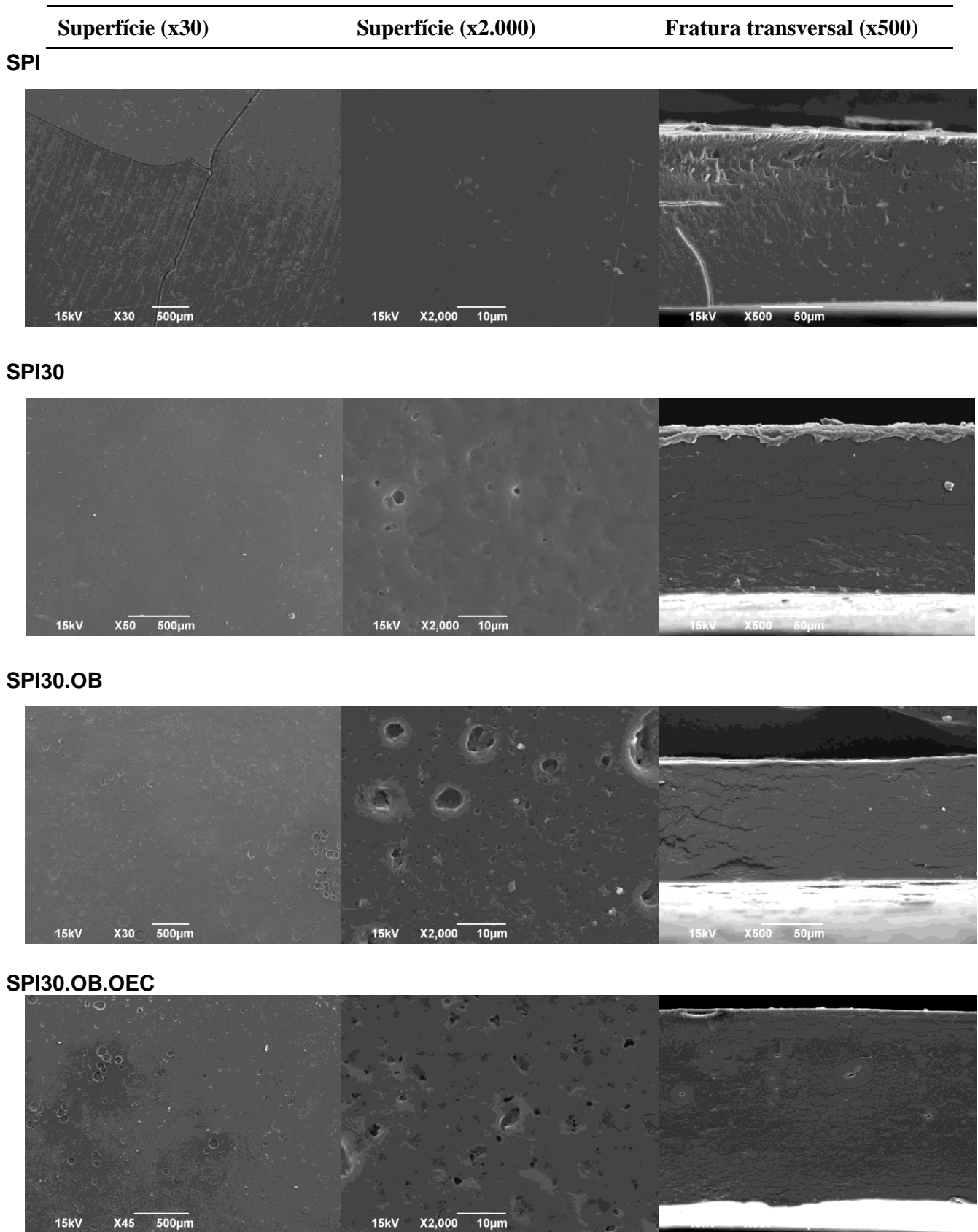
Com as micrografias das superfícies e das seções transversais de cada filme, realizada através da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), podemos analisar com mais precisão as características morfológicas dos biofilmes.

## 5.1 Morfologia (MEV)

A Figura 8, mostra as micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV), para os filmes de **SPI**, **SPI30**, **SPI30.OB** e **SPI30.OB.OEC**, das superfícies nas resoluções de 30 e 2.000 vezes, e das fraturas transversais na resolução de 500 vezes.

Pode-se observar que o filme **SPI** é bastante compacto, homogêneo, demonstrando fragilidade com a presença de rachaduras na superfície. Ao introduzir o glicerol, o filme **SPI30** se mostrou resistente, compacto, com algumas gotículas dispersas na matriz, proporcionando um aspecto homogêneo no filme a olho nu. Quando se adicionou OB, o filme **SPI30.OB** apresentou gotículas maiores de variados tamanhos não muito dispersos, dando um aspecto heterogêneo a matriz polimérica. É observado também na fratura transversal, algo parecido com rachaduras, que podem estar relacionadas à separação de fases e a formação de domínios mostrados na micrografia da superfície. Os poros observados na superfície são devido à evaporação do óleo que não interagiu completamente com a matriz.

Analisando o filme **SPI30.OB.OEC**, podemos observar a ausência das gotas maiores, substituída por gotículas bem dispersas e alongadas, sugerindo uma maior interação com a matriz polimérica, ou seja, confirmando a sugestão de que o óleo de canela promove uma melhor dispersão do óleo de buriti. O filme também apresentou uma superfície macia e compacta, que quando manuseada pode sentir sua suavidade.



**Figura 8.** Micrografias da superfície e fratura dos filmes com aumento de 30, 2.000 e 500 vezes



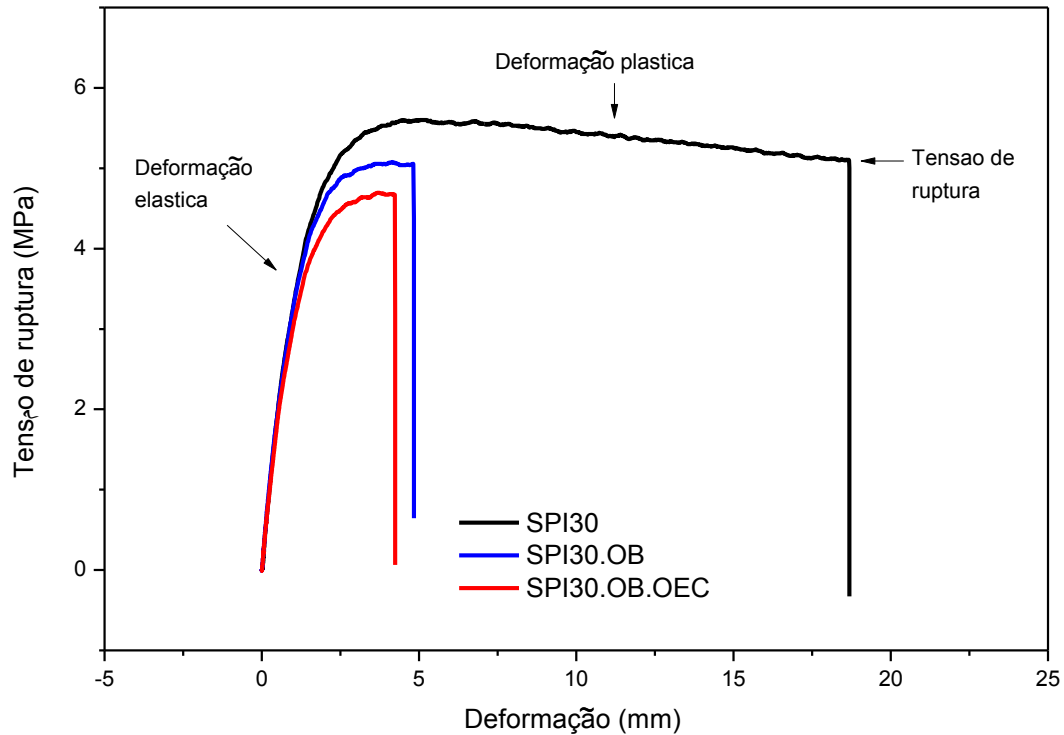
A análise da morfologia por meio das micrografias se tornou muito eficiente e importante para analisar a miscibilidade entre os constituintes e conseqüentemente entender melhor o sistema. Mas esta análise sozinha não é suficiente para compreendermos o comportamento de cada material. Por isso foram utilizadas outras técnicas que serão discutidas a seguir.

## 5.2 Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas dos polímeros são caracterizadas pelo modo com que esses materiais respondem a certas tensões aplicadas. Essas características são geralmente avaliadas por meio de ensaios, que indicam dependências de tensão com a deformação. As propriedades mecânicas mais importantes decorrem de processos onde há grandes relaxações moleculares, que são dependentes da temperatura, umidade relativa e da capacidade de desenvolver deformações reversíveis pronunciadas.

Devido à complexidade da estrutura da proteína, as propriedades mecânicas dos biofilmes contendo SPI são sensíveis aos diferentes níveis de interações intra- e intermoleculares, e conseqüentemente, à adição de cada componente. Devido à fragilidade dos filmes de **SPI**, não foi possível determinar as suas características mecânicas experimentalmente. Portanto, as propriedades mecânicas, avaliadas através das medidas de tensão de ruptura (TR), alongação máxima (%E) e módulo de elasticidade (ME) foram determinadas apenas para os filmes **SPI30**, **SPI30.OB** e **SPI30.OB.OEC**.

Na Figura 9 são mostradas as curvas representativas de tensão *versus* deformação e a Tabela 2 resume os resultados de TR, %E e ME obtidos para os três sistemas analisados.



**Figura 9.** Curvas representativas de tensão *versus* deformação.

O módulo de elasticidade (ME) é o coeficiente de proporcionalidade da deformação elástica, onde a deformação sofrida é diretamente proporcional a tensão aplicada. O módulo está relacionado com a energia necessária para deformar os ângulos e distâncias de ligações entre os átomos da cadeia polimérica. Quanto mais rígida a cadeia, maior será o módulo. Já a região plástica é aquela onde a força aplicada excede o limite de resistência do material, proporcionando uma deformação que não retorna mais ao seu comprimento inicial. Neste caso, a tensão é proporcional a taxa de deformação e pode ser relacionada com a porcentagem de alongação. Plásticos rígidos são resistentes à deformação e são caracterizados por um valor de módulo alto e porcentagens de alongamento baixas.

**Tabela 2.** Propriedades mecânicas para os diferentes sistemas estudados.

Filme	Tensão de ruptura (MPa)	Elongação máxima (%)	Módulo de elasticidade (MPa)
2.SPI30	4.8 ± 1.2	25.3 ± 3.1	308.1 ± 40.5
3.SPI30.OB	4.5 ± 0.6	7.4 ± 1.6	307.7 ± 33.4
4.SPI30.OB.OEC	4.6 ± 0.5	6.4 ± 1.0	310.3 ± 44.0

Os resultados mostraram um elevado módulo de elasticidade (ME) e resistência à tração (RT) pouco variável para todas as amostras. Levando em conta os desvios padrões, estes parâmetros se mantiveram praticamente constantes, sendo a %E o único parâmetro que realmente sofreu uma forte influência com a presença de aditivos.

O filme **SPI30** foi o que apresentou uma maior deformação elástica, provavelmente porque o glicerol possui melhor compatibilidade com o biopolímero. Ele pode interagir por ligações de hidrogênio com a proteína, através dos seus grupos amina, amida, carboxila e hidroxila. Com isso, este plastificante reduz as interações entre as cadeias de proteína, aumentando a mobilidade das macromoléculas, assim como o volume livre do sistema.

A proteína de soja tem cadeias laterais polares e não polares, que promovem fortes interações inter e intramoleculares, como ligações de hidrogênio, ligações dissulfeto, dipolo-dipolo, de carga e interações hidrofóbicas. De acordo com a composição dos aminoácidos da SPI, ligações de hidrogênio ocorrem entre  $-NH_2$  (em arginina e lisina),  $-NH-$  (em prolina e histidina),  $-OH$  (em tirosina, treonina e serina),  $-COOH$  (em ácido glutâmico), como também entre as ligações peptídicas.<sup>11</sup>

Parece que a densidade e a força das interações são muito diferentes em locais específicos das moléculas de SPI e, como consequência, as moléculas de proteína de soja contém diferentes regiões com distintas habilidades para aceitar diferentes moléculas. Quando a SPI é submetida a um meio alcalino, a estrutura da proteína é interrompida, algumas pontes dissulfeto são clivadas, e grupos sulfidril e hidrofóbicos são expostos. A orientação e reestruturação das cadeias, bem como a formação de novas ligações intermoleculares com a adição dos aditivos, estabilizam

a nova rede tridimensional formada, dando a ela uma nova característica ao biofilme produzido.

Apesar da SPI modificada com NaOH deixar exposta os seus grupos hidrofóbicos, quando o óleo de buriti (um composto hidrofóbico) foi adicionado, não foi constatado um efeito plastificante aditivo. Na verdade a adição do óleo de buriti na matriz polimérica contendo glicerol como plastificante promoveu uma significativa diminuição na porcentagem de alongamento, contudo, isto não significa necessariamente uma pouca eficiência como plastificante, visto que as propriedades destes filmes comparadas com o filmes de **SPI** apresentaram significativas mudanças nas suas características de maleabilidade. De acordo com as imagens obtidas por MEV para o **SPI30.OB** observou-se a formação de domínios maiores, o que sugere pouca dispersão do óleo na matriz. Outros autores já constataram que o OB se tornou um grande promissor como plastificante, se aderido à matriz com eficiência.<sup>14-15, 18, 20, 22</sup>

Percebemos que ao adicionar o OEC, houve uma maior dispersão do OB no biofilme. No entanto, notou-se pouca diferença nas propriedades mecânicas obtidas no **SPI30OB.OEC** em relação ao **SPI30.OB**. Este fato pode estar relacionado com as interações de interface que o cinamaldeído (componente majoritário do OEC) gerou no meio, aumentando as forças atrativas, assim como a rigidez do filme, constatado em outras pesquisas.<sup>25</sup>

O conhecimento das propriedades mecânicas dos filmes nos dá informações muito importantes para uma determinada aplicação tecnológica. No entanto, são necessárias outras análises de caracterização para conseguirmos correlacionar com as suas estruturas. Dando continuação a esta discussão, serão avaliadas as propriedades térmicas dos filmes, a fim de entender melhor seu desempenho.

## 5.3. Propriedades Térmicas

### 5.3.1. Calorimetria Diferencial de Varredura – DSC

A análise térmica do polímero pode nos ajudar a entender melhor o comportamento físico-químico dos filmes obtidos. Tanto pela compreensão de seu

desempenho termomecânico, quanto às interações entre os componentes do material.

Durante o aquecimento de um material polimérico, existe uma faixa de temperatura em que as cadeias poliméricas da fase amorfa adquirem mobilidade, em função da agitação dos átomos nas moléculas. O valor médio desta taxa é chamado de temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ), que está vinculado em vencer as forças secundárias e dar mobilidade à cadeia polimérica. Abaixo da  $T_g$ , o polímero não tem energia interna suficiente para permitir o deslocamento de uma cadeia com relação à outra por mudanças conformacionais. Ele está no estado vítreo caracterizado por se apresentar duro, rígido e quebradiço (como um vidro). Todo e qualquer fator que leve a um aumento das forças intermoleculares secundárias e à rigidez da cadeia, aumentará a  $T_g$ .

A presença de grupamentos rígidos dentro da cadeia principal promove rigidez à mesma, ocasionando um alto valor na  $T_g$ . A existência de grupos polares nas macromoléculas poliméricas também tem grande influência no valor da  $T_g$ . Elas tendem a aproximar mais fortemente as cadeias entre si, aumentando as forças secundárias, dificultando a mobilidade entre as cadeias, aumentando assim a  $T_g$ , tanto maior quanto for à polaridade. Grupos polares comuns em polímeros envolvem a carbonila, onde o valor da sua polaridade será maior ou menor em função do tipo de átomo ligado lateralmente ter a tendência de doar (N) ou retirar (O) elétrons respectivamente.

Nas proteínas em geral, a ligação peptídica (Figura 1) entre os aminoácidos já sugere um alto grau de polaridade, além da presença de outros grupos laterais, resultando em uma alta rigidez obtido no filme **SPI** puro, e uma elevada  $T_g$  constatado nos dados obtidos por DSC, que pode ser visualizados na Tabela 3, além dos descritos na literatura.<sup>4, 10-11</sup>

**Tabela 3.** Temperaturas de transição vítrea dos filmes

Filmes	Tg do polímero (°C)	Tg adicional (°C)	Efeito (°C) <sup>a</sup>
<b>SPI</b>	207.24	-	-
<b>SPI30</b>	173.34	-	-33.9
<b>SPI30.OB</b>	193.15	134.97	-14.09; - 72.27
<b>SPI30.OB.OEC</b>	138.84	-	-68.4

<sup>a</sup> Em relação ao sistema puro

Existem vários fatores que influenciam a Tg. Um fator externo que influencia muito e talvez o mais significativo seja a presença de líquidos plastificantes. Essas moléculas são normalmente pequenas, se alojando entre as cadeias poliméricas, afastando-as uma das outras. Esse afastamento reduz as forças de atração intermolecular secundária, aumentando a mobilidade das cadeias, ou seja, lubrificando-as. Essa lubrificação molecular reduz o nível energético necessário para dar mobilidade à cadeia toda, por conseguinte reduzindo a temperatura de transição vítrea do polímero.

Nos dados obtidos por DSC (Tabela 3) podemos constatar esse fato, pois quando se adicionou glicerol à matriz polimérica, a Tg diminuiu cerca de 34 °C. Este valor nos mostra que houve uma interação significativa entre a matriz polimérica e o glicerol, que auxiliou na mobilidade do material, tornando-o mais flexível. Esta análise corrobora com os dados obtidos na análise mecânica onde demonstrou que o **SPI30** possuiu uma deformação maior do material, referente ao alongamento na ruptura, comparado com o **SPI** puro. Este resultado também já foi descrito por outros pesquisadores.<sup>11</sup>

Quando se adicionou um plastificante hidrofóbico à matriz de SPI (o óleo de buriti) foi observado um efeito plastificante inferior, que pode estar relacionado à baixa interação entre os componentes, mostrados nas micrografias do **SPI30.OB**. Além disso, é observado o surgimento de um pico à 134.97 °C, que pode nos sugerir a presença de domínios no material, pois cada material possui sua Tg específica. A interação entre seus componentes faz com que a Tg possa se modificar, mas mantenha uma única Tg, pois a temperatura de transição vítrea é

característica de um material amorfo ou semicristalino. A fim de obter conclusões mais precisas, buscou-se por referências sobre a influência da Tg da SPI com o óleo de buriti, mas não foi possível encontrar dados comparativos para esta combinação.

Apesar disso, este fato pode explicar porque o filme **SPI30.OB** obteve praticamente constante a tensão na ruptura em contraste com a diminuição significativa do alongamento comparado ao **SPI30**. Além de sugerir um efeito plastificante inferior, ou seja, o filme apresentou um caráter mais rígido (também observado na avaliação subjetiva), a presença de domínios no filme gera uma região de interface onde as forças de interação são mais fracas, fazendo com que o filme se quebre antes mesmo de se alongar. Portanto, não necessariamente o óleo de buriti possuiu um efeito plastificante inferior, mas a combinação unicamente entre a SPI e o OB gerou este efeito.

Esta observação acima é frisada, pois com a incorporação do OEC, foi constatado um abaixamento significativo na Tg (de  $-33.9\text{ }^{\circ}\text{C}$  para  $-68,4\text{ }^{\circ}\text{C}$ ) o que sugere um efeito plastificante muito superior quando adicionado o OB, comparado com o glicerol puro.

Analisando com mais detalhes o filme **SPI30.OB.OEC**, um primeiro aspecto a ser observado é o desaparecimento dos dois picos presentes na análise do **SPI30.OB** ( $193.15$  e  $134.97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ), e surgimento de uma única Tg à  $138.84\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Este fato nos mostra que a adição do óleo essencial de canela auxiliou numa melhor homogeneização do material, agindo como mediador entre o óleo de buriti e a matriz polimérica, corroborando também com as micrografias obtidas para o **SPI30.OB.OEC**. Isto pode ser explicado pelo fato do maior componente presente no óleo de canela possuir um caráter anfifílico, fazendo a interface entre os componentes de caráter distintos do biofilme, além de se conseguir de maneira mais eficiente a incorporação dos agentes ativos.

Outro ponto a ser observado, é que essa Tg do **SPI30.OB.OEC** está muito próxima à Tg adicional presente no **SPI.30.OB** ( $138.84$  e  $134.97\text{ }^{\circ}\text{C}$  respectivamente). Isso nos sugere que a diminuição significativa de  $-34,5\text{ }^{\circ}\text{C}$  da Tg do **SPI30.OB.OEC** comparada com o filme **SPI30** está diretamente relacionada com a adição do óleo de buriti. Isto porque o **SPI30.OB** apresentou a existência de dois

materiais distintos (à 193.15 e à 134.97 °C), já mostrando alguma modificação do biofilme com a presença do óleo de buriti, embora de forma descontínua.

Portanto, relacionando o filme **SPI** puro com os filmes produzidos contendo os aditivos, ocorreu um maior efeito plastificante no filme **SPI30.OB.OEC**, com uma diminuição da Tg de -68.4 °C, embora as análises mecânicas demonstrem o contrário. Já com a presença unicamente do glicerol (**SPI30**), a Tg teve um decréscimo de -33.9 °C. Estes dados são de grande importância para constatar o potencial efeito plastificante que o óleo de buriti contém, confirmada por outras pesquisas referentes a esse assunto, quando incorporado de maneira eficiente.<sup>14-15, 18, 20, 22</sup>

Apesar de o efeito plastificante ser maior com a presença de óleo de buriti, foi necessário a adição do óleo essencial de canela para fazer a interface com a proteína, onde se observou uma maior rigidez do filme através dos ensaios mecânicos, ligado a maiores interações com a matriz polimérica. Este efeito já foi constatado por outros pesquisadores descrevendo que a resistência ao rasgamento diminuiu à medida que aumentou as concentrações dos óleos essenciais.<sup>25</sup>

À medida que se aplica uma força, as moléculas vão se orientando de forma a resistir ao rasgo. Mas como o filme se apresenta ainda de forma descontínua (mostradas nas micrografias do **SPI30.OB.OEC**), o mesmo se rompe com mais facilidade do que um filme contendo um único aditivo mais compatível, como é o caso do glicerol no filme **SPI30**. Pode ser então este o motivo pelo qual apesar de se constatar um maior efeito plastificante, a resistência ao rasgo e a capacidade de alongamento diminuiu.

Outra análise foi realizada a fim de conhecer melhor as propriedades térmicas dos materiais, assim como sua estabilidade e degradabilidade. Esta análise será discutida a seguir.

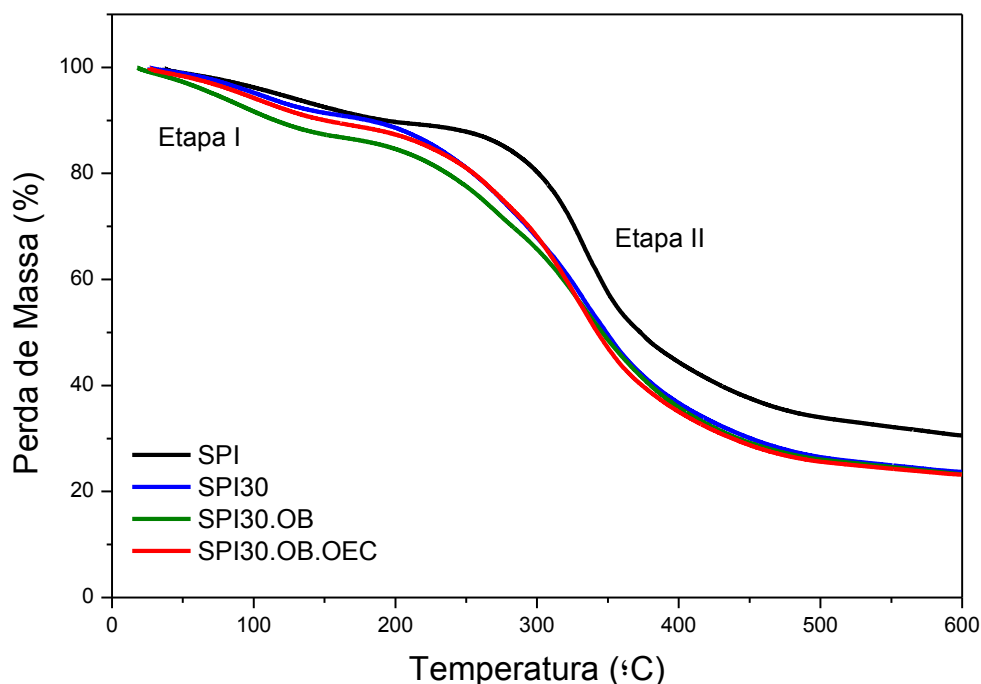
### 5.3.2. Análise Termogravimétrica – TGA

A termogravimetria é definida como um processo contínuo que envolve a medida da variação de massa de uma amostra em função da temperatura. O resultado desta análise, em geral, é mostrado sob a forma de um gráfico cuja



abscissa contém os registros de temperatura e a ordenada, o percentual em massa perdido, sob a forma de produtos voláteis.

A Figura 10 mostra as curvas de TGA obtidas para dos diferentes filmes analisados, nele são mostrados basicamente duas etapas de perda de massa. O primeiro decréscimo de massa das amostras (Etapa I) que ocorreu entre 90 e 130 °C, aproximadamente, está relacionado à evaporação da água adsorvida (cerca de 10% m/m) presente no biofilme e não será, portanto, discutida. A segunda etapa de degradação dos filmes (Etapa II) corresponde à degradação térmica do material, cujos valores estão resumidos na Tabela 4. Estes valores foram obtidos a partir da derivada da curva termogravimétrica (DTG), dada pela velocidade de variação de massa em função da temperatura ( $dm/dT$ ) e indicam as temperaturas em que a velocidade de degradação é máxima.



**Figura 10.** Curva termogravimétrica para os diferentes filmes na taxa de aquecimento de  $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$  e fluxo de nitrogênio constante ( $50\text{ mL min}^{-1}$ )

**Tabela 4.** Valores registrados das diferentes temperaturas de máxima velocidade de degradação na “Etapa II”, por DTG.

<b>Filmes</b>	<b>T<sub>1</sub><sup>a</sup></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>2</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>T<sub>3</sub></b> <b>(°C)</b>	<b>MR<sup>b</sup></b> <b>(%)</b>
<b>SPI</b>	333.2	-	-	31.5
<b>SPI30</b>	337.4	282.3	-	24.0
<b>SPI30.OB</b>	333.5	-	269.8	23.7
<b>SPI30.OB.OEC</b>	322.1	282.3	266.8	23.4

<sup>a</sup> Temperatura de máxima velocidade de degradação;

<sup>b</sup> Massa residual a 600°C;

Podemos observar que o **SPI** apresenta apenas uma etapa de degradação, com temperatura de decomposição em torno de 333 °C. Já a degradação térmica do filme com contendo glicerol, **SPI30**, ocorreu em duas fases. A primeira fase, mais sutil, aconteceu em torno de 282 °C, que pode estar relacionada com a pequena fração de plastificantes que não foram incorporados na matriz. Na segunda fase de decomposição térmica, além de apresentar uma temperatura próxima da **SPI** (em torno de 337 °C), pode-se perceber que o glicerol incorporado à matriz aumentou a estabilidade do material e ajudou na sua decomposição, pois necessitou de uma temperatura um pouco maior para se decompor, gerando ainda uma menor massa residual (de 31.49% para 24.01%).

Para o filme da proteína com glicerol na presença do óleo de buriti, **SPI30.OB**, observou-se que a temperatura máxima de decomposição foi igual a do **SPI** (333°C), contendo ainda um ombro mais intenso em torno de 270 °C, que pode estar relacionado com formação de domínios mostrados na micrografia do **SPI30.OB**. Contudo, é observado a diminuição da massa residual para 23.70%, mostrando a influência na degradação do material.

Já na TGA obtida para o **SPI30.OB.OEC**, pode-se perceber na Figura 10 que esta curva está entre a curva de degradação do **SPI30** e do **SPI30.OB**. Este fato nos mostra que a presença do óleo essencial de canela auxiliou na interface entre

os componentes, aumentando assim a interação com a matriz polimérica, como foi sugerido pelas análises de DSC. A temperatura de máxima degradação caiu para 322 °C, confirmando a influência desses aditivos na matriz polimérica. Percebeu-se também a diminuição da intensidade do ombro na temperatura de 266 °C, que pode ser relacionada com o óleo de buriti da análise do **SPI30.OB**, mostrando uma interação mais eficiente entre os componentes. Com estas análises, comprova que a presença do óleo de buriti quando incorporado a matriz, acelera a degradação do polímero, descrito também na literatura.<sup>14, 22, 35</sup>

## 6 Conclusão

---

Com o intuito de reduzir os impactos ambientais que decorrem da acumulação de plásticos derivados de polímeros sintéticos, foi realizado a produção de filmes biodegradáveis derivados de proteína isolada de soja, com a incorporação de agentes plastificantes e ativos em diferentes concentrações, propiciando novas matérias, que foram caracterizados quanto a sua morfologia, propriedades mecânicas e térmicas.

Relacionando o filme **SPI** puro com os filmes produzidos contendo os aditivos, ocorreu um maior efeito plastificante no filme **SPI30.OB.OEC**, com uma diminuição da Tg em  $-68.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ , embora as análises mecânicas demonstrem o contrário devido a formação de domínios no material. Já com a presença unicamente do glicerol (**SPI30**), a Tg teve um decréscimo de  $-33.9\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Estes dados são de grande importância para constatar o potencial efeito plastificante que o óleo de buriti contém, quando incorporado de maneira eficiente.

Apesar de o efeito plastificante ser maior com a presença de óleo de buriti, foi necessária a adição do óleo essencial de canela para fazer a interface com a proteína, onde se observou uma maior rigidez do filme através dos ensaios mecânicos, ligado a maiores interações com a matriz polimérica.

Neste presente trabalho, pode-se perceber que a união de propriedades e características distintas, proporcionou a obtenção de um material biodegradável e de fontes renováveis, deixando uma porta para que futuras pesquisas testem sua eficiência quanto à preservação e qualidades dos alimentos. Pois o sucesso de uma ideia se dá pelo desenvolvimento, compartilhamento, e colaboração entre a comunidade científica.

## 7 Bibliografia

---

1. WALDMAN, M., *Desafios dos resíduos sólidos domiciliares*, in *Com Ciência Ambiental - Dialogando para um mundo melhor*. 2010. p. 14-17.
2. ROSA, D.S., B.L.M. FRANCO, e M.R. CALIL, *Biodegradabilidade e propriedades mecânicas de novas misturas poliméricas*. *Polímeros*, 2001. **11**: p. 82-88.
3. VILLADIEGO, A.M.D., N.F.F. SOARES, e N.J.D. ANDRADE, *Filmes e revestimentos comestíveis na conservação de produtos alimentícios*, in *Revista Ceres (Brasil)* p. p. 221-244
4. GIACOMELLI, V.S., *Morfologia, propriedades térmicas e mecânicas de filmes de proteína isolada de soja/docecil sulfato de sódio / policaprolactona-triol.*, in *Curso de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina*. 2005, UFSC: Florianópolis.
5. PORTO, L.C., *Filmes formados por gelatina e poli(acrilamida-co-ácido acrílico) : efeito da composição, do plastificante e agente reticulante nas propriedades térmicas, mecânicas e absorção de água.*, in *Pós-Graduação em Química 2007*, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis. p. 81 f.
6. LIMA, S.L.T., *Reciclagem e biodegradação de plásticos.* , in *Revista Científica do IMAPES*. 2004: Sorocaba. p. 28-34.
7. MORAES, J.O.D., *Propriedades de filmes de amido incorporados de nanoargilas e fibras de celulose*, in *ENGENHARIA DE ALIMENTOS*. 2009, Universidade Federal de Santa Catarina: Florianópolis.
8. ANGÉLICA AIMOTO SHIMAZU, S.M., MARIA VICTÓRIA EIRAS GROSSMANN, *Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca*, in *Semina: Ciências Agrárias*. 2007. p. 79-88.
9. MALI, S., et al., *Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização.* , in *Semina: Ciências Agrárias*. 2010: Londrina. p. 137-156.
10. GUERRERO, P. e K. DE LA CABA, *Thermal and mechanical properties of soy protein films processed at different pH by compression*. *Journal of Food Engineering*, 2010. **100**(2): p. 261-269.
11. GUERRERO, P., et al., *Mechanical and thermal properties of soy protein films processed by casting and compression*. *Journal of Food Engineering*, 2010. **100**(1): p. 145-151.
12. AZEREDO, H.M.C., et al., *Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content*. *Journal of Food Science*, 2010. **75**(1): p. N1-N7.
13. FANG, J.M., et al., *An investigation of the use of recovered vegetable oil for the preparation of starch thermoplastics*. *Carbohydrate Polymers*, 2002. **50**(4): p. 429-434.
14. SCHLEMMER, D., M.J. A.SALES, e I.S. RESCK, *Preparação, Caracterização e Degradação de Blendas PS/TPS Usando Glicerol e Óleo de Buriti como Plastificantes*. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2010. **20**(1): p. 6-13.
15. ERENO, D., *Pele protegida - Nanopartículas envolvem substâncias ativas de protetor solar desenvolvido pela UFRGS e Biolab*, in *Pesquisa FAPESP 2010*

- Biotecnologia. p. <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/pdf/167/074-75-167.pdf>.
16. PIMENTEL, T., et al., *Preparation and characterization of blends of recycled polystyrene with cassava starch*. Journal of Materials Science, 2007. **42**(17): p. 7530-7536.
  17. SCHLEMMER, D., E. DE OLIVEIRA, e M. ARAÚJO SALES, *Polystyrene/thermoplastic starch blends with different plasticizers*. Journal of Thermal Analysis and Calorimetry, 2007. **87**(3): p. 635-638.
  18. BICALHO, F.D.S., *Propriedades Físicas do Poliestireno e Poli (Metacrilato de Metila) modificados com Óleo de Buriti (mauritia flexuosa)*, in Departamento de Física. 2006, Universidade Federal do Pará: Belém/PA.
  19. CLIPPING, *Óleo de buriti faz plástico luminoso e ecológico*. Notícias Ambiente Brasil, 2005: p. <http://noticias.ambientebrasil.com.br/clipping/2005/06/30/19828-oleo-de-buriti-faz-plastico-luminoso-e-ecologico.html>
  20. MONTEIRO, G., *Pesquisadores propõem LED com plástico e óleo de buriti*, in BEIRA DO RIO. 2010: Universidade Federal do Pará.
  21. DURÃES, J.A., et al., *Absorption and photoluminescence of Buriti oil/polystyrene and Buriti oil/poly(methyl methacrylate) blends*. European Polymer Journal, 2006. **42**(12): p. 3324-3332.
  22. ERENO, D., *Plástico de buriti Óleo de palmeira misturado a polímeros produz material capaz de absorver e emitir luz*, in Pesquisa FAPESP 2005: Novos Materiais. p. <http://www.revistapesquisa.fapesp.br/?art=2794&bd=1&pg=1&lg>.
  23. AGÊNCIA, U., *Óleo de buriti gera fotoluminescência e degrada plásticos*, in Inovação tecnológica - Tudo o que acontece na fronteira do conhecimento. 2005. p. <http://www.inovacaotecnologica.com.br/noticias/noticia.php?artigo=010125050704>.
  24. GESISKY, J., *Sabores do Brasil - Agricultura Sustentável*, in Com Ciência Ambiental - Dialogando para um mundo melhor. 2010. p. 11.
  25. FERREIRA, L.M., et al., *Filmes biodegradáveis com óleos essenciais de laranja e canela: estudo sobre produção e inibição do crescimento de microrganismos*, in CIÊNCIA E CULTURA - Revista Científica Multidisciplinar do Centro Universitário da FEB. 2009 Centro Universitário da Fundação Educacional de Barreto. p. 93-103.
  26. SANTURIO, J.M., et al., *Atividade antimicrobiana dos óleos essenciais de orégano, tomilho e canela frente a sorovares de Salmonella enterica de origem avícola*, in Ciência Rural. 2007: Santa Maria. p. p.803-808.
  27. MORAIS, S.M.D., et al., *Atividade antioxidante de óleos essenciais de espécies de Croton do nordeste do Brasil*. Química Nova, 2006. **29**: p. 907-910.
  28. FLORÃO, A., *AVALIAÇÃO DE ATIVIDADES BIOLÓGICAS DE ÓLEOS ESSENCIAIS DE QUATRO ESPÉCIES DE BACCHARIS, ASTERACEAE*, in Pós-Graduação em Ciências Farmacêuticas. 2006, Universidade Federal do Paraná.: Curitiba.
  29. LIMA, I.D.O., et al., *Atividade antifúngica de óleos essenciais sobre espécies de Candida*. Revista Brasileira de Farmacognosia, 2006. **16**: p. 197-201.

30. PEREIRA, M.C., et al., *Inibição do desenvolvimento fúngico através da utilização de óleos essenciais de condimentos*. Ciência e Agrotecnologia, 2006. **30**: p. 731-738.
31. TRAJANO, V.N., et al., *Propriedade antibacteriana de óleos essenciais de especiarias sobre bactérias contaminantes de alimentos*. Ciência e Tecnologia de Alimentos, 2009. **29**: p. 542-545.
32. LIMA, E.D.O., et al., *Antibacterial properties of essential oils from medicinal plants* in *Revista brasileira de ciências da saúde*. 2003. p. 251-258.
33. *Equipe Harmonica* -. p. <http://www.equipeharmonica.com.br/>.
34. *Empório Orgânico*. p. <http://www.emporiorganico.com.br/>.
35. SCHLEMMER, D., M.J. A.SALES, e I. SRESCK, *Preparação, caracterização e degradação de blendas PS/TPS usando glicerol e óleo de buriti como plastificantes*. Polímeros, 2010. **20**: p. 6-13.