

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia (PPGBiotec)

SELMA RODRIGUES COSTA

BIOPLÁSTICO OBTIDO DE BLENDAS DE CELULOSE E LÁTEX

CAMPO GRANDE/MS

Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia

(PPGBiotec)

SELMA RODRIGUES COSTA

BIOPLÁSTICO OBTIDO DE BLENDAS DE CELULOSE E LÁTEX

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia da Faculdade de Ciências Farmacêuticas e Nutrição da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul, como parte dos requisitos para obtenção do título de Mestre em Biotecnologia, sob orientação do Professor Doutor Adilson Beatriz.

CAMPO GRANDE/MS

Agradecimentos

Agradeço à Fundação de Apoio ao Desenvolvimento do Ensino, Ciência e Tecnologia do Estado de Mato Grosso do Sul- Fundect, pela bolsa de mestrado concedida.

Agradeço ao meu orientador Professor Doutor Adilson Beatriz, pela orientação, ensinamentos e apoio recebido.

Agradeço à Universidade Federal de Mato Grosso do Sul e ao Programa de Pós-Graduação em Biotecnologia, pela estrutura e apoio fornecidos.

Agradeço a todos aqueles que apoiaram, de alguma maneira, a execução da pesquisa, sejam minha família, amigos, colegas de laboratório e professores da Universidade Federal de Mato Grosso do Sul.

Resumo

Os bioplásticos desenvolvidos a partir de recursos naturais apresentam-se como

um substituto viável dos polímeros não renováveis por serem biodegradáveis, com baixo

custo e toxicidade, sendo assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o potencial de uso da

celulose combinada com látex natural na produção de bioplástico utilizando as espécies

de Camalote (Eichhornia crassipes) e Taboa (Typha domingensis). No processo de

preparação, as espécies foram secas e trituradas. A extração da celulose foi realizada

dissolvendo o produto em solução de hidróxido de sódio. Para o branqueamento, as fibras

foram submetidas a uma solução de hipoclorito de sódio, ácido acético e hidróxido de

sódio. O produto foi filtrado, lavado, seco e macerado. Realizou-se uma mistura do pó

com os plasticizantes, depositados em placas de petri e secos. Obteve-se protótipos que

apresentaram homogeneidade, ausência de bolhas, sem evidências de fissuras

macroscópicas e sem formação de aglomerados de partículas não dissolvidas. Conclui-se

que a quantidade de celulose e de látex que variou na obtenção dos protótipos não se

mostrou significativa para sustentar uma diferença na resistência a tração e degradação

térmica dos protótipos, embora foi possível desenvolver um material homogêneo e com

boas propriedades físicas, podendo ser aplicado na indústria de embalagens

convencionais, onde é necessário um produto resistente e maleável.

Palavras-chave: Blenda polimérica; Camalote; Taboa; Látex

Summary

Bioplastics developed from natural resources present themselves as a viable

substitute for non-renewable polymers because they are biodegradable, with low cost and

toxicity, therefore, the objective of this study was to evaluate the potential use of cellulose

combined with natural latex in the production of bioplastic using the species of Camalote

(Eichhornia crassipes) and Taboa (Typha domingensis). In the preparation process, the

species were dried and crushed. Cellulose extraction was performed by dissolving the

product in sodium hydroxide solution. For bleaching, the fibers were subjected to a

solution of sodium hypochlorite, acetic acid and sodium hydroxide. The product was

filtered, washed, dried and macerated. The powder was mixed with the plasticizers,

deposited in petri dishes and dried. Prototypes were obtained that showed homogeneity,

absence of bubbles, without evidence of macroscopic cracks and without formation of

agglomerates of undissolved particles. It is concluded that the amount of cellulose and

latex that varied in obtaining the prototypes was not significant to sustain a difference in

the tensile strength and thermal degradation of the prototypes, although it was possible to

develop a homogeneous material with good physical properties, which could be applied

in the conventional packaging industry, where a resistant and malleable product is

required.

Keywords: Polymeric blend; Camalote; cattail; Latex

Lista de Figuras e lista de Tabelas

• Figuras

Figura 1. Celulose extraída utilizado na síntese do polímero. A: fibras de celulose de
camalote; B: fibras de celulose de taboa14
Figura 2. Celulose Sigma-Aldrich® utilizada na síntese do polímero
Figura 3 . Protótipo Ta08, material polimérico de celulose evidenciando a superfície macroscópica
Figura 4. Protótipos de bioplástico de celulose analisados em lupa (1600X). A: C01; B:
C02; C: C03; D: Ca03; E: CaC02; F: CaC03; G: Ta01; H: Ta02; I: Ta03; J: Ta04; K:
Ta06; L: Ta07; M: Ta08; N: TaC01; O: TaC02; P: TaC03; Q: TaC04; R: TaC05; S:
TaC06
Figura 5. Curvas de degradação térmica dos bioplásticos de celulose. A: C01; B: C02; C: C03; D: Ca03; E: CaC02; F: CaC03; G: Ta01; H: Ta02; I: Ta03; J: Ta04; K: Ta06; L: Ta07; M: Ta08; N: TaC01; O: TaC02; P: TaC03; Q: TaC04; R: TaC05; S: TaC0621
Figura 6. A: Curva de degradação da celulose comercial. B: Curva de degradação do látex natural comercial
• Tabelas
Tabela 1. Concentração dos componentes de cada bioplástico e grau de resistência e
alongamento
Tabela 2. Temperatura máxima de degradação e eventos de perda de massa. Tmax:
Temperatura máxima

Lista de Abreviações

%= Alongamento

C01= Protótipo de celulose comercial 01

C02= Protótipo de celulose comercial 02

C03= Protótipo de celulose comercial 03

Ca03= Protótipo de celulose de camalote 03

CaC02= Protótipo de celulose de camalote com celulose comercial 02

CaC03= Protótipo de celulose de camalote com celulose comercial 03

cm² = Centímetro quadrado

F= Força máxima de ruptura

g= Grama

Lf= Alongamento final

Lo= Tamanho inicial

mg= Miligrama

ml= Mililitro

mm= milímetro

MPa= Mega pascal

S= Área secção transversal

T= Resistência a tração

Ta01= Protótipo de celulose de taboa 01

Ta02= Protótipo de celulose de taboa 02

Ta03= Protótipo de celulose de taboa 03

Ta04= Protótipo de celulose de taboa 04

Ta06= Protótipo de celulose de taboa 06

Ta07= Protótipo de celulose de taboa 07

Ta08= Protótipo de celulose de taboa 08

TaC01= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 01

TaC02= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 02

TaC03= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 03

TaC04= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 04

TaC05= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 05

TaC06= Protótipo de celulose de taboa com celulose comercial 06

SUMÁRIO

1.	Introdução	9
2.	Objetivo geral	13
	2.1 Objetivos específicos	13
3.	Metodologia	14
	3. 1 Material	14
	3.2 Extração e branqueamento da celulose	14
	3.3 Preparação das blendas de celulose e látex	15
	3. 4 Teste de tração	15
	3. 5 Teste de degradação térmica	16
4.	Resultados	17
	4.1 Teste de tração	17
	4.2 Teste de degradação térmica.	20
5.	Discussão	25
6.	Considerações Finais.	26
7.	Referências Bibliográficas	27

1. Introdução

Os materiais plásticos tornaram-se uma parte indispensável da sociedade moderna, com 99% dos materiais plásticos sendo produzidos a partir do petróleo, que é um recurso de carbono não reciclado (CIEL, 2017). Os plásticos são usados em vários campos, incluindo as necessidades diárias, como materiais de embalagem, sacolas, roupas, móveis, eletrônicos, automóveis, eletrodomésticos e materiais aeroespaciais (NAKANISHI et. al, 2020).

O plástico é um material composto feito de polímeros orgânicos e pode ser moldado livremente em um filme, fibra ou placa por processamento de calor ou pressão. Na década de 1940, as indústrias manufatureiras se desenvolveram devido à melhoria nas propriedades básicas dos polímeros, como resistência mecânica, flexibilidade e plasticidade. No entanto, devido à recente melhoria na qualidade de vida, a resistência mecânica dos plásticos tornou-se crucial, pois os plásticos podem substituir os materiais metálicos ou cerâmicos devido ao seu baixo custo (NAKANISHI et. al, 2020).

Os materiais plásticos comumente usados são o polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE), polipropileno (PP), cloreto de polivinila (PVC), poliestireno (PS) e polietileno tereftalato (PET) (GALLI et. al, 1984; MACDONALD, 2002; PUSKAS et. al, 2004; BRAUN, 2004; BASFAR & IDRIS, 2006; CHIELLINI et. al, 2013 CHUKOVA et. al, 2017; PAXTONA et. al, 2019; ÇAYKARA et. al, 2020; PASTRNAK et. al, 2020).

Nos últimos anos, a quantidade total de resíduos plásticos globais atingiu 6,3 Gt/ano, o que ocupa um volume aproximado de 5,9 km³. O aumento da população global exige mais produção de plásticos, resultando em um aumento significativo na quantidade de resíduos plásticos, que deve atingir aproximadamente 12 Gt até 2050 (GEYER et.al, 2017).

O processo de descarte dos resíduos plásticos é tal que apenas 21% do plástico total pode ser reciclado ou incinerado e o restante é deixado sem tratamento no meio ambiente (GEYER et.al, 2017). Quando os resíduos plásticos são incinerados o dióxido de carbono (CO₂) juntamente com cinzas químicas tóxicas são liberadas no meio ambiente, causando danos devido ao efeito estufa (EMADIAN et. al, 2017).

Devido à má gestão do descarte de resíduos, quantidades significativas de resíduos plásticos foram lançadas e acumuladas no meio ambiente. Além disso, 4% dos resíduos plásticos são transportados para os rios pela água da chuva, que acaba chegando ao mar. Portanto, há um considerável estresse de carga de contaminação sobre o oceano (PATHAK et. al, 2014; GREEN et. al, 2015), onde grandes quantidades de manchas de plástico degradadas se acumularam, o que resulta na morte dos organismos oceânicos e na insegurança alimentar (VARSHA & SAVITHA, 2011).

Os resíduos plásticos permanecem no meio ambiente por muito tempo devido à sua alta durabilidade, várias pesquisas relataram que os materiais plásticos feitos de PET via petroquímica mantiveram sua forma no meio ambiente por 90 anos (EDGE et. al, 1991; ALLEN et. al, 1994). Portanto, a contaminação plástica por um longo período causa sérios problemas, como poluição ambiental e destruição do ecossistema (JAMBECK et. al, 2015).

Juntamente com o acúmulo de resíduos plásticos em terra, a poluição ambiental causada por microplásticos no oceano também é preocupante. Os microplásticos são definidos como peças plásticas com diâmetro igual ou inferior a 5 mm (ERIKSEN et. al, 2014). Os microplásticos ja foram encontrados em oceanos temperados e perto dos polos Norte e Sul (ERIKSEN et. al, 2014), no fundo do mar e em sedimentos (HORTON et. al, 2017; (NG EL et. al, 2018). Além disso, foi revelado que organismos nos oceanos, que ingeriram microplásticos, sofreram interrupção induzida de processos biológicos, irritação gastrointestinal, alterações no microbioma, metabolismo lipídico e estresse oxidativo (GALLOWAY & LEWIS, 2016; DE SÁ et. al, 2018). Além disso, além de danos e inflamação aos próprios seres vivos, eles contêm vários tipos de poluentes ambientais, como aditivos plásticos endógenos, metais, hidrocarbonetos aromáticos policíclicos, hidrocarbonetos clorados e microrganismos patogênicos. Do ponto de vista da alimentação humana, microplásticos foram encontrados em peixes, sal, cerveja, açúcar e água engarrafada (BARBOSA et. al, 2018). O consumo de alimentos que contêm microplásticos aumenta o risco de câncer e outras doenças (WRIGHT, 2017).

Nesse contexto, a substituição das embalagens plásticas por um recurso circular resolverá grande parte de seus problemas ambientais. Após os danos ao meio ambiente resultantes da produção e descarte de plásticos, foram realizadas extensas campanhas ambientais para minimizar o desperdício de plástico. Portanto, nos últimos 20 anos, as

comunidades acadêmicas avançaram no desenvolvimento de bioplásticos como recursos circulares (PEELMAN et. al, 2013; ADHIKARI et. al, 2016).

Para diminuir a poluição ambiental global devido a plásticos à base de óleo com baixa biodegradabilidade, tem havido tentativas de produzir bioplásticos a partir de recursos renováveis como materiais sustentáveis (ERIKSEN et. al, 2014; BROCKHAUS et. al, 2016). Os materiais bioplásticos têm sido produzidos como embalagens, peças de dispositivos eletrônicos e automóveis, suprimentos agrícolas e de jardinagem, brinquedos e fibras (PEELMAN et. al, 2013; EUROPEAN BIOPLASTICS, 2018).

Os plásticos à base de biomassa com baixa biodegradabilidade incluem plásticos bem conhecidos, como bio-PE, bio-PP, bio-poliéster e bio-poliimida. Os plásticos à base de biomassa com alta biodegradabilidade incluem os seguintes materiais poliméricos: materiais à base de amido, ácido polilático (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA), succinato de polibutileno (PBS), tereftalato de adipato de biopolibutileno (bio-PBAT), poliglicolato (PGA), polissacarídeo, colágeno, bio- PVA, celulose, pectina e quitina. (CIOICA et. al, 2008; HOTTLE et. al, 2013; ARRAIZA, 2013; BYUN, 2014; LUZI et. al, 2016; SAGNELLI et. al, 2016; GARAVAND, 2017; MEIXNER et. al, 2018).

Os bioplásticos desenvolvidos a partir de recursos naturais apresentam-se como um substituto viável dos polímeros não renováveis, possuindo vantagens por serem biodegradáveis, biocompatíveis e com baixo custo e toxicidade. A principal vantagem incide na capacidade de adequar propriedades mecânicas às de biodegradação, aumentando o leque de aplicações. A utilização destes fundamenta-se no fato de serem materiais economicamente atraentes e apresentarem reduzido impacto ecológico uma vez que exibem elevada capacidade de degradação, ou seja, os seus componentes são decompostos e devolvidos ao meio ambiente sob a forma de CO₂, água (H₂O), minerais e biomassa (BARNES et al., 2009; GRABOWSKA, 2010; OJEDA, 2013).

Uma análise abrangente mostra que os monômeros pertencentes aos processos metabólicos das células produzem energia que causa decomposição em água, dióxido de carbono, biomassa e outros produtos básicos através de vários mecanismos metabólicos e enzimáticos (HAIDER et. al, 2019). Portanto, quando o bioplástico é feito de matérias-primas, recicláveis e universalmente presentes no meio ambiente, seriam tratados como materiais ecologicamente corretos, pois seriam facilmente decompostos no meio ambiente e ingeridos pelos organismos (NAKANISHI et. al, 2020).

No entanto, a tecnologia dos biopolímeros não está completamente desenvolvida, alguns parâmetros, como propriedades mecânicas e adaptação aos processos industriais precisam ser melhoradas (MARÍA, 2011; SANTOS & TAVARES, 2015). Recentemente têm surgido estudos baseados na utilização de materiais lignocelulósicos, assim como resíduos alimentares com grande percentagem de celulose que possam substituir o uso de plásticos derivados do petróleo (BRITO et al., 2011; GONÇALVES, 2016).

A celulose trata-se do principal componente e o polímero orgânico mais abundante e antigo derivado de biomassa lignocelulósica existente nas plantas. A celulose pode ser utilizada na forma de fibras ou partículas, nas dimensões micro e nano, como material de reforço dos bioplásticos ou ainda como matéria prima principal dos mesmos (PEREIRA et al., 2014; HOSSAIN et al., 2018). Este material orgânico é encontrado nas fibras vegetais na forma de fibrilas que se mantêm unidas por uma rede formada por hemicelulose e lignina (MARÍA, 2011).

2. Objetivos

2.1. Geral

Este estudo teve como objetivo avaliar o uso da celulose extraída do camalote (*Eichhornia crassipes*) e da taboa (*Typha domingensis*) combinada com látex na produção de bioplástico.

2.2 Específicos

- Testar a resistência à tração dos bioplásticos obtidos de celulose de taboa e camalote;
- Testar a resistência à degradação térmica dos bioplásticos obtidos de celulose de taboa e camalote;
- Comparar a resistência à tração dos bioplásticos de celulose de taboa e de camalote com a celulose comercial.

3. Metodologia

3. 1 Material

As plantas das espécies *Eichhornia crassipes* (camalote) e *Typha domingensis* (taboa) foram coletadas na cidade de Corumbá/MS/Brasil, atendendo aos protocolos de coleta e de armazenamento de propriedade genética.

As folhas e caules das plantas foram cortadas e secas em estufa a 80 °C por 48 horas e trituradas em liquidificador industrial com peneira de 0,70 mm, até se obter um pó das fibras de aproximadamente 0,70 milímetros.

3.2 Extração e branqueamento da celulose

Para a extração da celulose, 20 gramas do pó resultante da trituração e peneiração foi tratado em 400 mL de solução de hidróxido de sódio a 5% sob agitação constante durante 2 horas a 80 °C, depois o produto é lavado com água destilada, filtrado e levado à estufa a 70 °C para secagem, o processo foi repetido três vezes para cada amostra de 20 gramas (Figura 1).

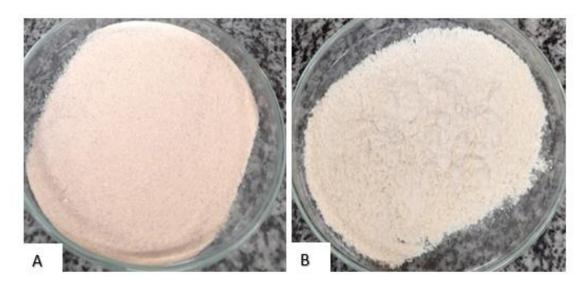


Figura 3. Celulose extraída utilizado na síntese do polímero. A: fibras de celulose de camalote; B: fibras de celulose de taboa.

O branqueamento das fibras de celulose extraída se deu na solução de 10 gramas de pó de celulose tratadas em solução de 400 mL de hipoclorito de sódio (2%) e solução tampão 1:1 de ácido acético (5%) e hidróxido de sódio (5%) por 3 horas a 80 °C, o produto

foi lavado com água destilada, filtrado e seco a 80 °C em estufa, o processo foi repetido duas vezes. O produto resultante foi um pó esbranquiçado que novamente peneirado em uma peneira de 25 *mesh* para obter fibras em torno de 0,70 mm.

3.3 Preparação das blendas de celulose e latex

Para a preparação do polímero, o pó de celulose foi levado com os plasticizantes (glicerol e látex comercial) e 20 mL de água destilada, ao banho maria a 100 °C sob agitação constante, por 15 minutos. A Tabela 1 descreve a composição dos protótipos, divididos em celulose comercial (C01, C02 e C03), celulose de camalote (Ca03), celulose de camalote com celulose comercial (CaC02 e CaC03), celulose de taboa (Ta01, Ta02, Ta03, Ta04, Ta06, Ta07 e Ta08) e celulose de taboa com celulose comercial (TaC01, TaC02, TaC03, TaC04, TaC05 e TaC06). A celulose comercial usada foi adquirida da Sigma-Aldrich® com fibras de 0,051 mm (Figura 2) e o látex pré-vulcanizado utilizado da marca Siquiplas®.



Figura 2. Celulose Sigma-Aldrich® utilizada na síntese do polímero.

O produto da preparação foi despejado em placas de vidro e levados a estufa a 80 °C por 3 horas. Os protótipos foram desenformados, etiquetados e então armazenados em temperatura ambiente e em local seco.

3. 4 Teste de tração

As propriedades mecânicas foram avaliadas por teste de resistência à tração na máquina de ensaio universal Instron modelo 2519-103, para realização do ensaio foram utilizados corpos de prova com formato retangular (5 cm²) e anexados por ganchos ajustadas às dimensões do corpo de prova, o teste submete a amostra à um alongamento forçando até a sua ruptura.

3. 5 Teste de degradação térmica

A degradação térmica foi investigada em equipamento da marca Universal V4.5 TA Instruments, TGA Q50 V20.13, com taxa de aquecimento de 10°C min⁻¹ sob atmosfera nitrogênio (fluxo de 50 cm³- min⁻¹) na faixa de 30 a 900 °C, com corpos de prova com 5 mg, onde as amostras submetidas são decompostas em consequência do aquecimento. As análises estatísticas foram realizadas no programa Past 4.0.

A resistência à tração foi determinada pela equação: T = F/S

Onde: F: Força máxima de ruptura; S: Área secção transversal

A (%) de alongamento foi determinado pela equação: A = (Lf - Lo)/Lo

Onde: Lf: Alongamento final da amostra; Lo: Tamanho inicial da amostra

4. Resultados

Foram obtidos 19 materiais poliméricos compostos de celulose e de látex. De forma geral, os materiais foram facilmente removidos das placas de vidro. Os aspectos visuais, ilustrados na Figura 3, mostram um produto maleável, de textura aveludada (efeito causado pelas fibras de celulose) de fácil manuseio, com uma superfície homogênea, sem a presença de bolhas, sem fissuras macroscópicas e sem formação de aglomerados de partículas rígidas ou não dissolvidas.



Figura 3. Protótipo Ta08, material polimérico de celulose evidenciando a superfície macroscópica.

A Figura 4 mostra a superfície dos bioplásticos quando analisadas em lupa com aumento de 1600X. Os bioplásticos não apresentam fissuras ou deformações em sua área, e fica evidente a presença das fibras de celulose.

4.1 Teste de tração

Por meio do teste de tração foi possível obter a resistência à tração e o percentual de alongamento dos bioplásticos, características que representam a resistência do material

quando submetido a uma força máxima que tende a alongá-lo até seu ponto de ruptura e a sua capacidade de alongamento. Os resultados dos testes de resistência estão apresentados na Tabela 1.

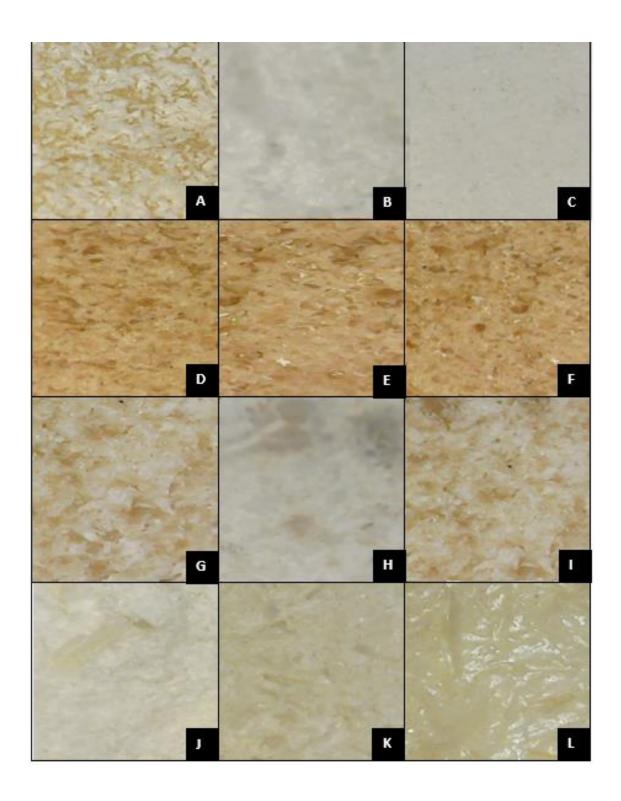




Figura 4. Materiais poliméricos de celulose analisados em lupa (1600X). A: C01; B: C02; C: C03; D: Ca03; E: CaC02; F: CaC03; G: Ta01; H: Ta02; I: Ta03; J: Ta04; K: Ta06; L: Ta07; M: Ta08; N: TaC01; O: TaC02; P: TaC03; Q: TaC04; R: TaC05; S: TaC06.

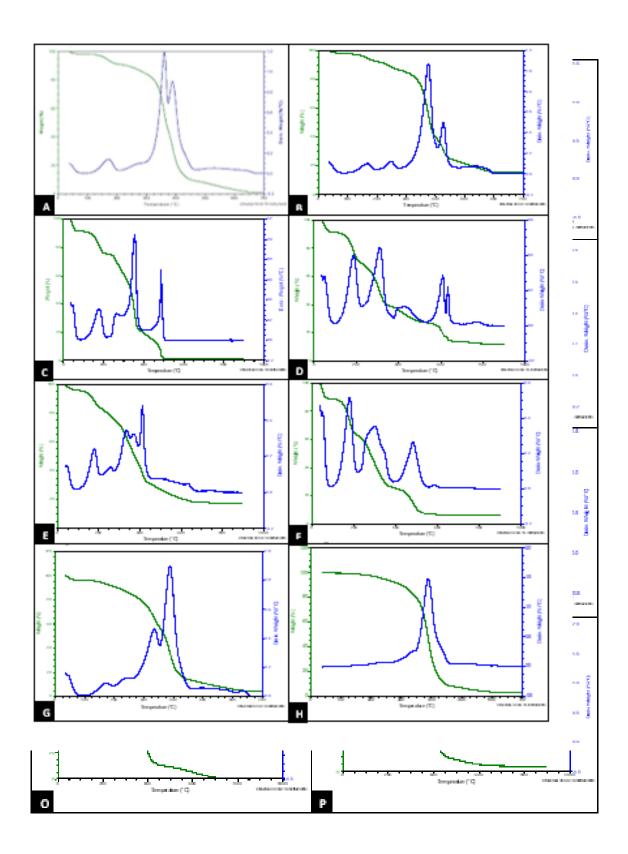
Os materiais poliméricos, blendas, com maior resistência foram TaC06, La01, Ta02, Ta04 e TaC02, compostos por celulose de taboa, celulose comercial em conjunto com taboa e o controle de látex; já os protótipos com maior alongamento foram o Ta04, TaC06, Ta02, TaC03 e Ca03, e são formados por celulose de taboa, celulose comercial e taboa e celulose de camalote. De acordo com a análise de variância (ANOVA) quando comparados os valores de resistência e alongamento com a composição dos materiais, nenhuma variável se mostrou significativa (p=0,465) ou seja, esses materiais poliméricos não possuem diferença quanto ao nível de tração associado a quantidade de celulose e látex.

Tabela 1. Concentração dos componentes de cada bioplástico e grau de resistência e alongamento.

Amostra	Celulose	Látex	Glicerol	Celulose	Resistência	Alongamento
Amostra	(g)	(g)	(ml)	Comercial (g)	(MPa)	(%)
C01	0	0,21	0,5	1	-	-
C02	0	0,21	0,5	1	-	-
C03	0	0,42	0,5	1	0,0053	94,47
Ca03	1	0,21	0,5	-	0,0057	192,66
CaC02	0,5	0,21	0,5	0,5	-	-
CaC03	0,5	0,21	0,5	0,5	0,0004	67,71
la01	0	0,21	0	-	0,0238	91,04
Ta01	1	0,21	0,1	-	0,0013	45,70
Ta02	1	0,42	0,1	-	0,0159	234,49
Ta03	0,5	0,21	0,3	-	0,0059	94,47
Ta04	0,5	0,21	1	-	0,0128	280,06
Ta06	0,5	0,105	0,5	-	0,0021	31,70
Ta07	0,5	0,105	0,3	-	0,0029	42,00
Ta08	1	0,21	0,5	-	0,0059	126,64
TaC01	0,5	0,21	1	0,5	0,0089	180,69
TaC02	0,5	0,105	0,3	0,5	0,0094	163,81
TaC03	0,5	0,21	0,5	0,5	0,0087	219,49
TaC04	0,5	0,105	0,5	0,5	0,0052	158,81
TaC05	0,5	0,315	0,5	0,5	0,0051	52,32
TaC06	0,5	0,42	0,5	0,5	0,0429	251,22

4.2 Teste de degradação térmica

A análise termogravimétrica foi realizada para avaliar o processo de decomposição térmica dos protótipos, as curvas termogravimétricas representam a perda de massa em função da temperatura, e estão descritas na Figura 5. Os dados de temperatura máxima de degradação e os estágios de perda de massa estão apresentados na Tabela 2.



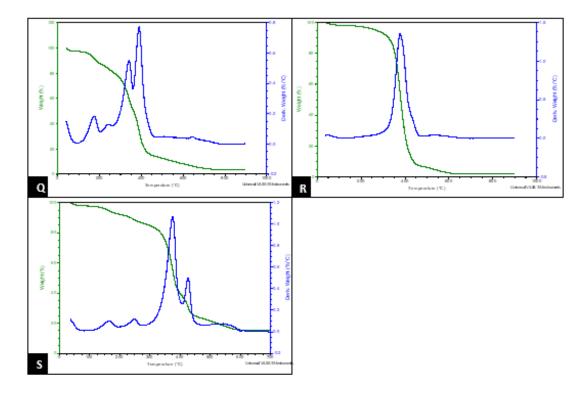


Figura 5. Curvas de degradação térmica dos materiais polimericos de celulose. A: C01; B: C02; C: C03; D: Ca03; E: CaC02; F: CaC03; G: Ta01; H: Ta02; I: Ta03; J: Ta04; K: Ta06; L: Ta07; M: Ta08; N: TaC01; O: TaC02; P: TaC03; Q: TaC04; R: TaC05; S: TaC06.

Os eventos de degradação térmica de massa têm como temperatura máxima média 352 °C, onde 9 protótipos (CaC02, Ta02, Ta03, Ta04, Ta06, TaC01, TaC02, TaC05, TaC06) se degradaram em apenas um evento de perda de massa, 6 protótipos (C01, C02, Ta01, Ta07, TaC03, TaC04) em dois eventos e 4 (C03, Ca03, CaC03, Ta12) em três eventos de perda de massa. A análise de variância (ANOVA) não mostrou diferença significativa (p=0,732) quanto a relação de degradação com o tipo de celulose, nem com a quantidade de estágios de perda de massa, ou seja, os bioplásticos não possuem diferença quando relacionada a sua composição ao seu grau de degradação térmica.

Tabela 2. Temperatura máxima de degradação e eventos de perda de massa. Tmax: Temperatura máxima.

Temperatura : Amostra	Tmax		Perda de massa (%	(6)
Amostra	(° C)	1º evento	2º evento	3º evento
C01	360,77	86,71	10,77	-
C02	375,57	59,96	22,91	-
C03	355,06	19,66	52,52	22,94
Ca03	311,31	23,73	30,64	26,72
CaC02	411,99	78,54	-	-
CaC03	211,84	27,67	36,49	19,25
Cam	130,03	33,04	36,65	-
Cel. Com	360,87	99,82	-	-
La	387,78	96,36	-	-
Ta01	388,14	72,69	21,49	-
Ta02	388,58	95,45	-	-
Ta03	389,79	94,93	-	-
Ta04	389,88	96,64	-	-
Ta06	388,02	95,86	-	-
Ta07	384,39	76,65	16,9	-
Ta08	313,16	24,73	39,44	28,87
Taboa	317,33	92,59	-	-
TaC01	366,45	97,51	-	-
TaC02	375,33	98,96	-	-
TaC03	387,95	81,94	12,31	-
TaC04	388,65	79,94	14,76	-
TaC05	377,13	97,37	-	-
TaC06	389,3	96,9	-	-

5. Discussão

Os valores obtidos para resistência à tração dos materiais poliméricos sintetizados neste trabalho são inferiores aos encontrados por Cano et al., (2014) (3,04 Mpa -1, 7 MPa) e por (SANTOS, 2015) (2,8MPa - 4,8MPa) em bioplásticos compostos por celulose. Já o percentual de alongamento encontrado para os bioplásticos foi superior aos encontrados por De Carvalho (2011) com percentual de alongamento de 27,25 % e Santos (2015) com 51,2%, evidenciando esta propriedade devido à presença do látex.

De acordo com as análises térmicas observadas na Figura 5, o primeiro evento de perda de massa é atribuído a desidratação do material (LEWANDOWSKA, 2009; PEREIRA et al., 2013). Já o terceiro evento, a perda de pouca massa evidencia a presença de resíduos como óleos, ceras e derivados celulósicos (WU & DOLLIMORE, 1998).

As taxas máximas de perda de massa da celulose comercial (Figura 6A) foram alcançadas em temperaturas próximas a 350 °C, Pereira (2013), Vidaurre (2012) e Bianchi (2010) encontraram perfis de curvas de perda de massa semelhantes, até próximo a 400 °C.

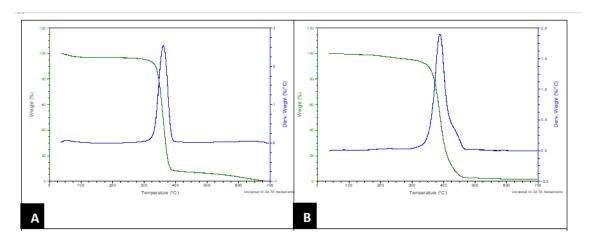


Figura 6. A: Curva de degradação da celulose comercial. B: Curva de degradação do látex natural comercial.

O protótipo controle do látex (Figura 6B) degradou 96% da sua massa em um único estágio de perda de massa e a sua temperatura máxima de degradação foi de 387,78°C. Malmonge e colaboradores (2018) observaram a perda de massa do látex em três etapas, a primeira no intervalo de até 250 °C, atribuída à eliminação dos compostos

voláteis com água (MATHEW, et al. 2001). A segunda perda ocorre na temperatura média de 300 °C e corresponde ao processo de pirólise ativa, com degradação estrutural da borracha e uma perda de massa de aproximadamente 97% (FUZARI, 2007). Na terceira etapa a decomposição final do látex é evidenciada à temperatura acima de 400 °C. O látex utilizado foi pré-vulcanizado antes do processo de síntese, o que pode ter alterado seu comportamento e, com isso, a sua degradação se deu em um único estágio de perda de massa.

6. Considerações Finais

Foi obtido um produto maleável, de textura aveludada e de fácil manuseio, com superfície homogênea, sem fissuras macroscópicas e microscópicas e sem formação de aglomerados de partículas rígidas. A quantidade de celulose e de látex que variou na obtenção dos materiais poliméricos não se mostrou significativa para sustentar uma diferença na resistência a tração e degradação térmica dos protótipos, embora foi possível desenvolver um material homogêneo e com boas propriedades físicas.

O material polimérico desenvolvido neste estudo pode ser uma alternativa a ser considerada para o uso em embalagens plásticas para trânsito de alimentos, visto que seus componentes são substâncias naturais e que podem ser aplicados na indústria convencional. O produto atende às exigências da Resolução n. 105/99, sobre as disposições para embalagens em contato com alimentos, das Resolução RDC n. 56/12 e Resolução RDC n. 326/19, que regulam a lista de monômeros e polímeros autorizados para a elaboração de embalagens comerciais, sendo possível a sua fabricação e comercialização no território brasileiro.

Entretanto, novos estudos devem ser realizados para melhorar a resistência à tração, bem como realizar ensaios de degradação microbiológica do material polimérico desenvolvido para uso como bioplástico biodegradável.

7. Referências Bibliográficas

ADHIKARI D, MUKAI M, KUBOTA K, KAI T, KANEKO N, ARAKI KS. Degradation of bioplastics in soil and their degradation effects on environmental microorganisms. **Journal of Agricultural Chemistry and Environment**. 5(1):23–34. Feb 29. 2016.

ALLEN NS, EDGE M, MOHAMMADIAN M, JPNES K. Physicochemical aspects of the environmental degradation of poly (ethylene terephthalate). **Polymer Degradation and Stability.** 43(2):229–37. 1994.

ARRAIZA MP, LÓPEZ JV, FERNANDO A. Environmental security and solid waste management. Aerobic degradation of bioplastic materials. **Proceeding from the 1st International Workshop on environmental security, geological hazards and management,** San Cristobal de La Laguna, Tenerife (Canary Islands), Spain. 10–12 Apr 2013.

BASFAR AA, IDRISS ALI KM. Natural weathering test for films of various formulations of low density polyethylene (LDPE) and linear low density polyethylene (LLDPE). **Polymer Degradation and Stability.** 91(3):437–43. 2006.

BARBOZA LGA, VETHAAK AD, LAVORANTE BRBO, LUNDEBYE AK, GUILHERMINO L. Marine microplastic debris: an emerging issue for food security, food safety and human health. **Marine Pollution Bulletin**.133:336–48. 2018.

BARNES, D. K. A; GALGANI, F.; THOMPSON, R. C.; BARLAZ, M. Accumulation and fragmentation of plastic debris in global environments. **B. Biol. Sci.** Philos. Trans. R. Soc. Lond., vol. 364, no. 1526, pp. 1985–98, Jul. 2009.

BIANCHI O.; DAL CASTEL C.; OLIVEIRA R.V.B; BERTUOLI P.T.; HILIG E. Avaliação da Degradação Não-Isotérmica de Madeira Através de Termogravimetria-TGA. **Polímeros**, vol. 20, n. especial, p. 395-400, 2010.

BRAUN D. Poly(vinyl chloride) on the way from the 19th century to the 21st century. **Journal of Polymer Science: Part A: Polymer Chemistry**. 1;42(3):578–86. 2004.

BRITO, G. F. et al. Biopolimeros, Polimeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista eletrônica de Materiais e Processos.** V.6. n.2.p.127-139. 2011.

BROCKHAUS S, PETERSEN M, KERSTEN W. A crossroads for bioplastics: Exploring product developers' challenges to move beyond petroleum-based plastics. **Journal of Cleaner Production.** 127:84–95. Jul 20. 2016.

BYUN Y, KIM YT. Bioplastics for food packaging: chemistry and physics. In Innovations in Food Packaging 2nd edition. Elsevier. (pp. 353–65). 2014.

ÇAYKARA T, SANDE MG, AZOIA N, RODRIGUES LR, SILVA CJ. Exploring the potential of polyethylene terephthalate in the design of antibacterial surfaces. **Medical Microbiology and Immunology.** 209:363–72. Feb 9. 2020.

CIEL. **Fósseis, plásticos e matérias-primas petroquímicas.** In Fueling Plastics (pp. 1–5). Centro de Direito Ambiental Internacional, Washington DC. 2017.

CIOICA N, CO'NA C, NAGY M, FODOREAN G. Plastics made from renewable sources – potential and perspectives for the environment and agriculture of the third millennium. **Bulletin of the University of Agricultural Sciences and Veterinary Medicine.** 65(2): 23–8. 2008.

CHIELLINI F, FERRI M, MORELLIA A, DIPAOLAC L, LATINI G. Perspectives on alternatives to phthalate plasticized poly(vinyl chloride) in medical devices applications. **Progress in Polymer Science.** 38(7):1067–88. Jul. 2013.

CHUKOVA NA, LIGIDOVB MK, PAKHOMOVC SI, MIKITAEVB AK. Polypropylene polymer blends. **Russian Journal of General Chemistry**. 87(9):2238–49, 2017.

DE CARVALHO, C. W. P., et al. "Bioplásticos à base de amido lipofílico e glicerina obtidos por processo de extrusão termoplástica." **Embrapa Agroindústria de Alimentos-Artigo em anais de congresso**. In: FEIRA E CONGRESSO PLASTSHOW, 5., 2010, São Paulo. Soluções para a indústria de transformação de plásticos. São Paulo: Aranda, 2010.

DE SÁ LC, OLIVEIRA M, RIBEIRO F, ROCHA TL, FUTTER MN. Studies of the effects of microplastics on aquatic organisms: what do we know and where should we focus our efforts in the future? **Science of the Total Environment**. 645:1029–39. Dec 15. 2018.

EDGE M, HAYES M, MOHAMMADIAN M, ALLEN NS, JEWITT TS, BREMS K, et al. Aspects of poly (ethylene terephthalate) degradation for archival life and environmental degradation. **Polymer Degradation and Stability.** 32(2):131–53. 1991.

EMADIAN SM, ONAY TT, DEMIREL B. Biodegradation of bioplastics in natural environments. **Waste Management.** 59:526–36. Oct 11. 2017.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data 2018**. European Bioplastics, Berlin, Germany. 2018.

ERIKSEN M, LEBRETON LCM, CARSON HS, THIEL M, MOORE CJ, BORERRO JC, et al. Plastic pollution in the world's oceans: more than 5 trillion plastic pieces weighing over 250,000 tons afloat at sea. **PLoS One.** Dec. 2014.

FUZARI, G.C.Jr; MALMONGE, J.A; ARLINDO, E.P.S; MALMONGE, S.M. Estudo da degradação térmica de filmes de phb e blendas de phb com borracha natural. **Anais do 9°Congresso Brasileiro de Polímeros**. 2007.

GALLI P, DANESI S, SIMONAZZI T. Polypropylene based polymer blends: fields of application and new trends. **Polymer Engineering and Science.** 24(8):544–54. 1984.

GALLOWAY TS, LEWIS CN. Marine microplastics spell big problems for future generations. **PNAS.** 113(9):2331–3. Mar 1. 2016.

GARAVAND F, ROUHI M, RAZAVI SH, CACCIOTTI I, MOHAMMADI R. Improving the integrity of natural biopolymer films used in food packaging by crosslinking approach: a review. **International Journal of Biological Macromolecules**. 104(A):687–707. Nov. 2017.

GEYER R, JAMBECK JR, LAW KL. Produção, uso e destino de todos os plásticos já fabricados. **Avanços da Ciência.** 3(7):e1700782. 5 de julho. 2017.

GONÇALVES, L. M. N. **Preparação e caracterização de celulose a partir do pseudocaule da bananeira por hidrólise ácida**. Trabalho de conclusão de curso (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Estadual Paulista, Guaratinguetá. 2016.

GRABOWSKA, B. Biopolimers – structure, properties and applicability in the foundry industry. **Arquivos de engenharia de fundição** vol. 8, no. 1, pp. 51–54. 2010.

GREEN DS, BOOTS B, BLOCKLEY DJ, ROCHA C, THOMPSON R. Impacts of discarded plastic bags on marine assemblages and ecosystem functioning. **Environmental Science and Technology.** 49(9):5380–9. Mar. 2015.

HAIDER TP, VÖLKER C, KRAMM J, LANDFESTER K, WURM FR. Plastics of the future? The impact of biodegradable polymers on the environment and on society. **Angewandte Chemie - International Edition.** 58(1):50–62. Nov. 2019.

HOTTLE TA, BILEC MM, LANDIS AE. Sustainability assessments of bio-based polymers. **Polymer Degradation and Stability.** 98(9):1898–907. Sep. 2013.

HOSSAIN, A. B. M. S. et al. Nano-celulluse bioplymer based nano- biofilm biomaterial using plant biomass: Innovative plant biomaterial dataset. **Data in Brief.**v.17.p.1245-1252. 2018.

HORTON AA, SVENDSEN C, WILLIAMS RJ, SPURGEON DJ, LAHIVE E. Large microplastic particles in sediments of tributaries of the River Thames, UK – Abundance, sources and methods for effective quantification. **Marine Pollution Bulletin.** 114(1):218–26. Jan. 2017.

JAMBECK JR, GEYER R, WILCOX C, SIEGLER TR, PERRYMAN M, ANDRADY A, et al. Plastic waste inputs from land into the ocean. **Science.** 347(6223):768–71. Feb. 2015.

LEWANDOWSKA K. Miscibility and thermal stability of poly(vinyl alcohol) chitosan mixtures. **Themochimica Acta**, v.493, p 42-48, 2009.

LUZI F, FORTUNATI E, JIMÉNEZ A, PUGLIA D, PEZZOLLA D, GIGLIOTTI G, et al. Production and characterization of PLA PBS biodegradable blends reinforced with cellulose nanocrystals extracted from hemp fibres. **Industrial Crops and Production.** 93:276–89. Dec. 2016.

MACDONALD WA. New advances in poly(ethylene terephthalate) polymerization and degradation. **Polymer International**.51(10):923–30. Oct. 2002.

MALMONGE J. A.; CAMILLO E.C.; MORENO R.M.B.; MATTOSO L.H.C. Comparação entre a borracha natural obtida do látex da hancornia speciosa gomes e hevea brasiliensis. **8º congresso brasileiro de polímeros**. 2018.

MARÍA, A. M. M.; RITA, T. B. D.; CECILIA, M. F. Filmes Biodegradáveis: Incorporação de Microfibras e Nanofibras de Celulose Obtidas de Fontes Vegetais. **Revista Especializada en Ingeniería de Procesos en Alimentos e Biomateriales**. ago. 2011.

MATHEW, A P.; PACKIRISAMY, S.; THOMAS S. Studies on the thermal stability of natural rubber/polystyrene interpenetrating polymer networks: thermogravimetric analysis. **Polymer Degradation and Stability** 72.3: 423-439. 2001.

MEIXNER K, KOVALCIK A, SYKACEK E, GRUBER- BRUNHUMERABE M, ZEILINGER W, MARKL K. et al. Cyanobacteria biorefinery—production of poly (3-hydroxybutyrate) with Synechocystis salina and utilization of residual biomass. **Journal of Biotechnology.** 265:46–53. Jan. 2018.

NAKANISHI A, IRITANI K, SAKIHAMA Y. Developing Neo-bioplastics for the Realization of Carbon Sustainable Society. **J Nanotechnol Nanomater** 1(2):72–85. 2020.

NG EL, HUERTA LWANGA E, ELDRIDGE SM, JOHNSTON P, HU HW, GEISSEN V. An overview of microplastic and nanoplastic pollution in agroecosystems. **Science of the Total Environment.** 627:1377–88. Jun. 2018.

OJEDA, T. Polymers and the Environment. in Polymer Science, pp. 1–34. 2013.

PASTRNAK A, HENRIQUEZ A, SAPONARA VL. Parametric study for tensile properties of molded high density polyethylene for applications in additive manufacturing and sustainable designs. **Journal of Applied Polymer Science.** 137(42): 49283. Nov. 2020.

PAXTONA NC, ALLENBYA MC, LEWISB PM, WOODRUFFA MA. Biomedical applications of polyethylene. **European Polymer Journal.** 118:412–28. Sep. 2019.

PATHAK S, SNEHA CLR, MATHEW BB. Bioplastics: Its time line based scenario & challenges. **Journal of Polymer and Biopolymer Physics Chemistry.** 2(4):84–90. 2014.

PEELMAN N, RAGAERT P, DE MEULENAER B, ADONS D, PEETERS R, CARDON L, et al. Application of bioplastics for food packaging. **Trends in Food Science and Technology.** 32(2):128–41. Jun. 2013.

PEREIRA, F. V. et al. Bionanocompósitos preparados por incorporação de nanocristais de celulose em polímeros biodegradáveis por meio de evaporação de solvente, automontagem ou eletrofiação. **Química Nova**, [S. l.] abr. 2014.

PEREIRA, B.L.C; CARNEIRO, A.C.O; CARVALHO, A.M.M.L; TRUGILHO, P.F; MELO, I.C.N.A; OLIVEIRA, A.C. Estudo da degradação térmica da madeira de

eucalyptus através de termogravimetria e calorimetria. **Revista Árvore**, Viçosa-MG, v.37, n.3, p.567-576, 2013.

PUSKAS JE, DAHMAN Y, MARGARITIS A. Novel thymine-functionalized polystyrenes for applications in biotechnology. 2. Adsorption of model proteins. **Biomacromolecules.**5(4):1412–21. Apr. 2004.

SANTOS T.A. Desenvolvimento e caracterização de bioplásticos a base de amido de jaca com incorporação de lisozima. **Itapetinga: UESB**, 2015.

SANTOS, F. A.; TAVARES, M. I. B. Development of biopolymer/celulose/sílica nanostructured Hybrid materials and therir characterizasation by NMR relaxometry Polymer. **Elsevier.** 2015.

SAGNELLI D, HEBELSTRUP KH, LEROY E, ROLLAND-SABATÉ A, GUILOIS S, KIRKENSGAARD JJK, et al. Plant-crafted starches for bioplastics production. **Carbohydrate Polymers.** 152:398–408. Nov. 2016.

VARSHA YM, SAVITHA R. Overview on polyhydroxyalkanoates: a promising biopol. **Journal of Microbial & Biochemical Technology**. 3(5):99–105. Jan. 2011.

VIDAURRE, G. B; CARNEIRO, A.C.O; VITAL, B.R; SANTOS, R.C; VALLE, M.L.A. Propriedades energéticas da madeira e do carvão de paricá (Schizolobium amazonicum). **Revista Árvore**, v.36, n.2, p.365-371, 2012.

WU, Y.; DOLLIMORE, D. - Thermochim. Acta, 324, p.49, 1998.

WRIGHT SL, KELLY FJ. Plastic and human health: a micro issue? **Environmental Science & Technology.** 51(12):6634–47. May. 2017.