



UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
"JULIO DE MESQUITA FILHO"  
INSTITUTO DE GEOCIÊNCIAS E CIÊNCIAS EXATAS



Trabalho de Graduação

Curso de Graduação em Engenharia Ambiental

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE BIOPLÁSTICOS  
COM BASE EM PECTINA COM DIFERENTES AGENTES PLASTIFICANTES

Ana Laura Jurkiewicz Kunigk

Prof. Dr. Michel Brienzo

Rio Claro (SP)

2025

UNIVERSIDADE ESTADUAL PAULISTA  
Instituto de Geociências e Ciências Exatas  
Câmpus de Rio Claro

ANA LAURA JURKIEWICZ KUNIGK

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DE  
BIOPLÁSTICOS COM BASE EM PECTINA COM  
DIFERENTES AGENTES PLASTIFICANTES

Trabalho de Formatura apresentado ao Instituto de Geociências e Ciências Exatas - Câmpus de Rio Claro, da Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, para obtenção do grau de Engenheira Ambiental.

Rio Claro - SP  
2025

K96a Kunigk, Ana Laura Jurkiewicz  
Avaliação das propriedades físico-químicas de bioplásticos com base em pectina com diferentes agentes plastificantes / Ana Laura Jurkiewicz Kunigk. -- Rio Claro, 2025  
38 p. : tabs., fotos

Trabalho de conclusão de curso (Bacharelado - Engenharia Ambiental) - Universidade Estadual Paulista (UNESP), Instituto de Geociências e Ciências Exatas, Rio Claro  
Orientador: Michel Brienzo

1. Plásticos biodegradáveis. 2. Pectina. 3. Engenharia sustentável. 4. Laranja. 5. Físico-química. I. Título.

ANA LAURA JURKIEWICZ KUNIGK

AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS  
DE BIOPLÁSTICOS COM BASE EM PECTINA COM  
DIFERENTES AGENTES PLASTIFICANTES

Trabalho de Formatura apresentado ao  
Instituto de Geociências e Ciências  
Exatas - Câmpus de Rio Claro, da  
Universidade Estadual Paulista Júlio de  
Mesquita Filho, para obtenção do grau de  
Engenheira Ambiental.

Comissão Examinadora

Dr. Michel Brienzo

Dra. Danieli Fernanda Canaver Marin

Dr. Eddyn Gabriel Solorzano Chavez

Rio Claro, 29 de junho de 2025.



## **Dedicatória**

Aos meus pais, Leo e Cynthia, que sempre estiveram ao meu lado sendo a minha maior fonte de conhecimento, apoio, e principalmente, inspiração ao longo de toda a minha vida.

## **Agradecimentos**

É difícil descrever em palavras a emoção de estar entregando o trabalho que finaliza a minha graduação em engenharia ambiental. Um sonho concretizado que, ao recordar dos primeiros dias entrando na Unesp, pareciam que esses cinco anos iriam demorar muito para chegar, mas o tempo não teve piedade em fazer eles passarem voando.

Durante essa trajetória aprendi muito com os docentes ao longo do curso, e agradeço por toda a paciência, pela passagem de conhecimentos tão engrandecedores, mas principalmente, por nos tornarem cada vez mais preparados para a vida adulta, sejam com conselhos, ajudas, ou até com sermões essenciais, mas difíceis de serem ouvidos.

Agradeço ao meu orientador Dr. Michel Brienzo por todo o apoio e suporte, me inserindo no mundo da pesquisa desde o início da faculdade. Agradeço aos meus colegas e funcionários do Ipben que estiveram ao meu lado todos esses anos. E agradeço à FAPESP pelo apoio financeiro para a elaboração de minha iniciação científica e do trabalho de conclusão de curso.

Porém a graduação foi muito além dos conhecimentos teóricos, a Unesp foi o local que me proporcionou criar vínculos, amizades, e conhecer pessoas extremamente inspiradoras e verdadeiras, me permitiu criar inúmeras memórias boas e lembranças inesquecíveis. Agradeço muito pelas amizades que fiz ao longo do caminho e que espero levar junto para minha vida, elas sempre foram um porto seguro longe de casa. Agradeço também por quem eu tive o prazer de morar junto, todas as trocas, vivências, choros, risadas, muitas receitas e acolhimentos, vocês foram a minha família em Rio Claro.

Mas principalmente, agradeço a minha família. Agradeço por todo o apoio desde o primeiro dia da faculdade. Ao meu irmão por sempre ser uma fonte de acolhimento, parceria e desabafos quando eu mais precisei. Aos meus avós que sempre foram minhas maiores inspirações de vida sobre ser independente, se esforçar e trilhar seu próprio caminho. E aos meus pais, que me ensinaram a como ser forte, determinada, e por me mostrarem que nenhum objetivo é grande demais que não possa ser alcançado com muito esforço e dedicação. Eles que, mesmo com o coração na mão, me permitiram viver longe de casa e assim escrever minha própria história. Espero que algum dia eu consiga chegar perto de ser a tamanha fonte de exemplo que vocês sempre serão em minha vida.

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo (FAPESP), Brasil. Processo nº 2023/06345-1. As opiniões, hipóteses e conclusões ou recomendações expressas neste material são de responsabilidade do(s) autor(es) e não necessariamente refletem a visão da FAPESP.

## RESUMO

Desde a primeira revolução industrial, a busca por uma confecção mais acelerada de produtos se tornou um dos grandes focos da economia global. O comércio passou a se basear em produtos efêmeros e facilmente descartados com a intensa utilização de plásticos, no qual problemas ambientais, como a alta quantidade de resíduos descartados e sua baixa biodegradabilidade, aumentaram com os aterros sanitários. Assim, no intuito de alterar esse cenário, plásticos com características biodegradáveis tornam-se uma solução ao problema. Seu estudo deve ser atrelado às melhores formas de produção, assim como a investigação de diferentes compostos compatibilizantes, plastificantes, e iniciadores de polimerização, para aprimorar suas propriedades físico-químicas de base de polissacarídeos, como a pectina. Essa matéria prima, pela sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade, torna-se versátil e eficiente como uma alternativa à produção convencional de embalagens. Porém, problemáticas como sua fragilidade, rigidez, e elevada sensibilidade à água são questões necessárias de serem resolvidas para comercialização. Logo, combinações entre os compostos químicos foram feitas para obtenção das propriedades mecânicas e de biodegradação mais ideais. Os bioplásticos, neste projeto, foram avaliados pelas suas propriedades físico-químicas (espessura, opacidade, solubilidade em água, umidade, gramatura e resistência mecânica), obtendo resultados produtivos que possam ser futuramente aplicados em larga escala. Sua produção foi com base em pectina a partir do bagaço de laranja, buscando melhorar suas propriedades e compensar problemáticas do produto, como sua hidrofobicidade, produzindo um plástico biodegradável possível de comercialização. Nesse trabalho, foram estudadas sua produção utilizando diferentes agentes plastificantes, compatibilizantes e iniciadores de polimerização. A produção foi feita a partir da utilização de diferentes reagentes, sendo o produto de referência o glicerol pela maior quantidade de estudos realizados que o usaram como base. Foram determinadas e comparadas as propriedades físico-químicas, e suas resistências mecânicas pelas diferentes condições de formação proporcionadas.

**Palavras-chave:** Bioplástico, pectina, biofilme, bagaço de laranja, propriedades físico-químicas, biodegradável.

## ABSTRACT

Since the first industrial revolution, the search for faster production has become one of the biggest focuses of the global economy. The trading market started to be based on ephemeral and easily discarded products with the intense use of plastics, which led to an increase in environmental problems, such as the high quantity of disposable products along with its low biodegradability, leading to the increase of landfills. However, with the aim of changing this scenario, plastics with biodegradable properties became a solution to the problem. Your study needs to be focused on the best methods of production, along with the research of different compatibilizers, plasticizers, and polymerization initiators products, with the goal to increase the physical-chemical properties of polysaccharide-based products, such as pectin. This raw material, because of its biodegradability, biocompatibility and non-toxicity, becomes versatile and efficient as an alternative to conventional packaging production. But problems such as fragility, rigidity, and high sensibility of water are necessary concerns that need to be solved for commercialization. Therefore, combinations between the chemical compounds will be made for the achievement of more ideal mechanical properties and biodegradation. The bioplastics in this project will be evaluated by its physical chemical properties (thickness, opacity, solubility in water, humidity, weight and mechanical resistance), in the purpose of obtaining positive results that can be, in the future, applied on a large scale. The production will be based on pectin from orange peel and bagasse, seeking to increase its properties and compensate the problems of the product, such as hydrophilicity, and producing a biodegradable plastic that is able to commercialize. On this project the production of the bioplastic utilizing different plasticizers, compatibilizers and polymerization initiators will be studied. The production will be made with different additives, the glycerol numbers being the reference to be compared with the others reagents because of larger quantities of studies that have already used that chemical compound. It will be determined and compared the physicochemical properties, and the mechanical resistance according to the different formation conditions provided.

**Keywords:** Bioplastic, pectin, biofilm, orange pulp, physical-chemical properties, biodegradable.

## **Sumário**

<b>Introdução</b> .....	<b>9</b>
Objetivo geral.....	11
Revisão bibliográfica.....	11
O plástico e o meio ambiente .....	11
Bagaço de laranja .....	12
Pectina.....	13
Plastificantes.....	15
Compatibilizantes.....	16
Iniciadores de polimerização.....	18
<b>Metodologia</b> .....	<b>19</b>
Extração da pectina .....	19
Formação de bioplásticos.....	20
Análise das propriedades dos bioplásticos.....	21
Umidade.....	21
Solubilidade.....	22
Opacidade.....	22
Análise visual.....	23
Resistência mecânica.....	23
<b>Resultados</b> .....	<b>23</b>
Extração da pectina.....	23
Formação de bioplásticos.....	26
Umidade.....	28
Solubilidade.....	28
Opacidade.....	29
Análise visual.....	32
Resistência mecânica.....	32
<b>Conclusão</b> .....	<b>34</b>
<b>Referências bibliográficas</b> .....	<b>34</b>

## 1. INTRODUÇÃO

Com a formação de uma cultura de acelerado consumo e descarte, a produção de resíduos, o desperdício de alimentos e dos recursos naturais, passam a ser uma constante na sociedade atual. De acordo com os dados de 2021 da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e a Agricultura, de todo o alimento consumido pela população brasileira em 2019, 931 milhões de toneladas de alimentos, equivalente a 17% do total, foram descartados.

Porém, em conjunto a isso, em função da alta utilização de plásticos para o comércio de alimentos, estes elementos também seguem com altas taxas de descartes em conjunto com um baixo tempo de vida pela efemeridade na utilização diária. De acordo com dados fornecidos pela WWF, o Brasil é o 4º maior produtor de lixo plástico no mundo, no qual apenas 1,28% passam por processos de reciclagem, seja pela falta de coleta seletiva ou pela desinformação populacional a respeito de educação ambiental (SILVA, C. O., et al, 2013). Enquanto isso, a maioria restante dirige-se a aterros sanitários, no qual existe uma grande demora para sua degradação. Dessa maneira, no Brasil, os plásticos corresponderam a 25,9% dos resíduos sólidos urbanos em 2020 (SISTEMA NACIONAL DE INFORMAÇÕES SOBRE SANEAMENTO).

Em relação à coleta seletiva, além de pouco eficiente por conta de cerca de 1500 municípios brasileiros não possuem esse sistema (ABRELPE, 2019), a população também possui dificuldade de adesão, sendo destinados a aterros sanitários junto aos rejeitos.

A produção mundial desse material sofreu uma crescente nos últimos 65 anos, maior do que qualquer outro material produzido. Isso ocorre por sua diversidade de aplicações, mesmo seu maior uso sendo para embalagens (ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DA INDÚSTRIA DO PLÁSTICO – ABIPLAST, 2018; GEYER; JAMBECK; LAW, 2017). A intensa produção de plásticos, para ser realizada de forma eficiente e lucrativa para empresas, passa a ter como matéria prima principal o petróleo. Isso se deve por esse gerar materiais mais baratos, de maior durabilidade e qualidade, além de resistentes à impactos, impermeáveis e flexíveis, dificultando sua degradação (MEDEIROS, 2011). Dessa maneira, em 2015, 42% dos plásticos produzidos foram utilizados para produção

de embalagens, enquanto os resíduos gerados no uso de materiais plásticos totalizaram 54% apenas em embalagens (GEYER; JAMBECK; LAW, 2017).

Assim, a produção ao longo dos anos passou a se tornar insustentável ambientalmente pela baixa taxa de degradação do produto em comparação com o elevado tempo de produção da matéria prima pelo planeta. Porém, de acordo com recentes pesquisas sendo cada vez mais desenvolvidas, a fonte petrolífera poderia ser substituída por fontes renováveis como lipídeos, polissacarídeos e proteínas, originando os plásticos biodegradáveis (FAKHOURI et al., 2007; MALI et al., 2010).

Além disso, a adição de aditivos na produção de plásticos convencionais para aumentar sua eficiência, possuem direta relação com contaminação do solo, água e ar se deixado em exposição por tempo prolongado (HAHLADAKIS et al., 2018).

Logo, uma variedade de biopolímeros como proteínas e polissacarídeos vem sendo estudados para seu uso como matéria prima na produção desse tipo de material (SANTOS et al., 2021). Sendo o principal foco de pesquisa recente (FAKHOURI et al., 2007; SANTOS et al., 2021), os polissacarídeos como amido, pectina, quitosana, alginato, celulose e seus derivados. Estes apresentam consideráveis propriedades mecânicas, ópticas e sensoriais, acarretando à decisão de utilizá-los para mediar as pesquisas. Diante disso, será avaliada a pectina e as suas propriedades do bioplástico no presente projeto.

A escolha da utilização da pectina neste estudo dá-se por ela ser um dos principais polissacarídeos presentes na estrutura de células vegetais. Frutas cítricas destacam-se pelo alto campo de extração pesquisado, como a extração hidrotermal e a cavitação hidrodinâmica. Além disso, a alta solubilidade em água e baixa solubilidade em compostos orgânicos da pectina garante uma maior facilidade de extração (MELLINAS et al., 2020). Para sua obtenção será utilizado o bagaço de laranja, no qual o polissacarídeo será isolado/precipitado após a matéria prima ser seca e triturada.

Neste contexto, o objetivo deste estudo é melhorar características físico-químicas e mecânicas de bioplásticos feitos a partir de pectina, proveniente do bagaço da laranja. O intuito é que essas melhorias possam compensar alguns dos fatores, como a hidrofobicidade destes açúcares, que inviabilizam e dificultam o seu uso. Dessa forma, possibilita-se que estes bioplásticos possam vir a exercer o mesmo papel do plástico, porém com propriedades que o tornem biodegradável, diminuindo o acúmulo em aterros e, quando dispostos de forma inadequada, não provoquem impactos ao meio ambiente.

## 2. Objetivo geral

O objetivo do atual projeto é a identificação das melhores condições físico-químicas para a obtenção do bioplástico formado a partir da pectina extraída do bagaço da laranja. Tais estudos foram realizados primeiramente para verificar qual seria a ideal condição ambiente para a extração da pectina a partir da matéria prima. Mas também posteriormente, pela busca da melhoria dos parâmetros físico-químicos por meio da adição de diferentes reagentes no produto final, como plastificantes, compatibilizantes e iniciadores de polimerização, no intuito de possibilitar e facilitar sua comercialização.

## 3. Revisão bibliográfica

### 3.1 O plástico e o meio ambiente

Os plásticos são produzidos a partir de derivados de petróleo, matéria prima constituída majoritariamente por compostos orgânicos de carbono e hidrogênio, denominados hidrocarbonetos. Assim, a partir das refinarias de petróleo, produzem-se longas cadeias moleculares a partir da fração nafta para a formação final do plástico.

Nesse processo, ocorre o craqueamento, térmico ou catalítico, no qual há o rompimento de moléculas longas em cadeias menores. Estas passam posteriormente pela etapa de purificação e polimerização, no qual o produto pode ser manipulado quimicamente para se obter maiores pesos moleculares, menor reatividade e maior durabilidade.

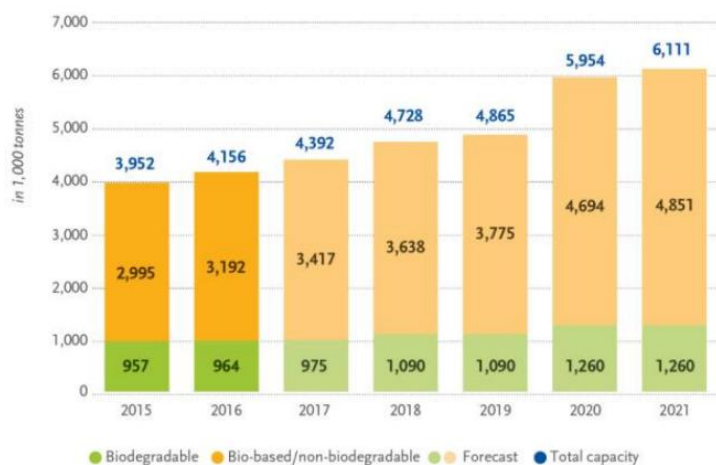
Apesar da alta resistência e facilidade na produção de plástico em larga escala pelos avanços tecnológicos ao longo dos anos através de fontes não renováveis, esses polímeros possuem um revés atrelado aos problemas ambientais. Sua alta durabilidade, por mais que pareça uma vantagem, no mundo atual passa a ser o inverso, já que o elevado descarte provoca uma maior dificuldade de decomposição, acumulando-se em, por exemplo, aterros sanitários. Assim, visando uma maior consciência ambiental pela população, outras formas de se obter plásticos passaram a ser estudadas por meio de fontes renováveis e que sejam biodegradáveis, como plantas e restos de alimentos. As macromoléculas presentes nessas estruturas são transformadas em polímeros, sendo esses responsáveis pela formação do bioplástico (SARKINGOBIR et al., 2021). Logo, ocorre a formação de um menor ciclo de vida se comparado aos provenientes de petróleo, devido às suas propriedades de biodegradação, no qual favorece a redução da poluição.

O processo de biodegradação do bioplástico consiste na conversão de grandes moléculas em monômeros mais simples e, posteriormente, em dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>),

água (H<sub>2</sub>O) e biomassa metabólica. Os microrganismos utilizam os bioplásticos como fonte de alimento, alterando sua forma original e provocando sua deterioração. Tal processo, em condições adequadas de umidade, temperatura e disponibilidade de água, o tornam relativamente rápido (SCHLEMMER et al., 2014; BIOSPHERE, 2019).

De acordo com Moraes (2013, p. 43) “A produção dos polímeros biodegradáveis ainda apresenta alto custo quando comparada à produção dos polímeros convencionais.” Por mais que exista a queda dos preços desses polímeros oriundos de fontes renováveis, deve-se levar em conta sua desvantagem econômica em comparação aos polímeros sintéticos. Porém, analisando por outro viés, a quantidade energética necessária para a produção dos bioplásticos é menor se comparado aos plásticos provenientes de fontes petrolíferas (SARKINGOBIR et al., 2021). Dessa maneira, cada vez mais investimentos nesse setor passam a ocorrer, notando-se cada vez mais presente no mercado (figura 1).

Figura 1 Crescimento da produção dos bioplásticos



Fonte: European Bioplastics, 2017.

Além disso, a redução de impactos ao meio ambiente pelo acelerado processo de biodegradação junto à menor liberação de químicos prejudiciais à saúde, como nos plásticos convencionais, passam a ser uma grande vantagem a grandes empresas que necessitam, cada vez mais, pensar em todo o ciclo de vida do produto, desde a matéria prima até o descarte correto (DANTAS et al, 2024).

### 3.2 Bagaço de laranja

A escolha de utilização do bagaço da laranja consiste em sua intensa produção no território brasileiro, em que, segundo dados do IBGE de 2021, foram produzidas

16.214.982 toneladas com um valor de 12.534.709 mil reais. A consequência dessa atividade primária está correlacionada com uma alta taxa de descarte de seu bagaço na utilização comercial, ocasionando em altas taxas de seus resíduos em aterros sanitários. Buscando maneiras alternativas e sustentáveis de produção, uma das possibilidades é por meio da produção de bioplásticos.

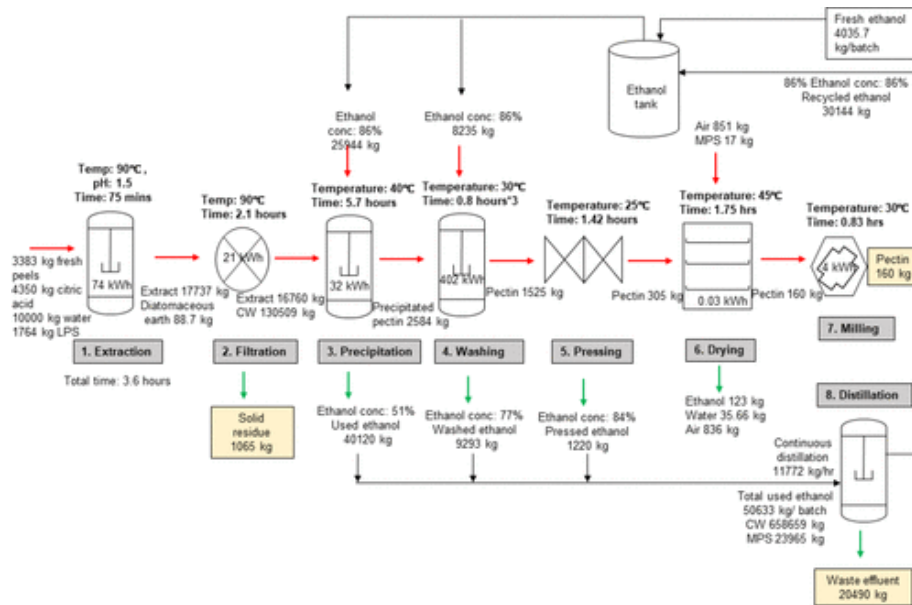
O resíduo obtido a partir da laranja contém açúcares solúveis (glicose, frutose e sacarose), hemicelulose, celulose e pectina (REZZADORI et al., 2012). Esses compostos passam a ter diversificadas utilidades no mercado, como fertilizantes, óleos essenciais, pectina, etanol, enzimas industriais, absorventes de poluição (LÓPEZ et al., 2010), mas também como uma nova gama no mercado em bioplásticos. Assim, neste estudo será analisada as propriedades físicas e químicas da pectina obtida pelo bagaço da laranja para obtenção das melhores condições ambientes para posterior produção de bioplástico.

### 3.3 Pectina

A descoberta da pectina com valor científico ocorreu em 1790 por Vauquelin, porém foi caracterizada como o composto da fruta responsável pela formação de gel apenas em 1824 por Braconnot. Assim, em 1908 iniciou-se sua produção industrial na Alemanha por meio de sua obtenção na forma líquida, se propagando aos demais países no início do século XX por meio do bagaço da maçã, por conta da intensa industrialização de sucos cítricos, sendo instalada a primeira fábrica para sua produção em 1954 no Brasil.

O processo produtivo para extração (figura 02) consiste na sua extração do vegetal de origem em meio aquoso ácido através da centrifugação, ou por prensas hidráulicas em conjunto com seu aquecimento (separa-se em parte solúvel e insolúvel). Posteriormente é passado por um processo de purificação do líquido, e seu consequente isolamento por pressurização em concentrações de etanol mais elevadas que 45% (m/v), para a pectina ser posteriormente seca e moída (CANTERI et al., 2012).

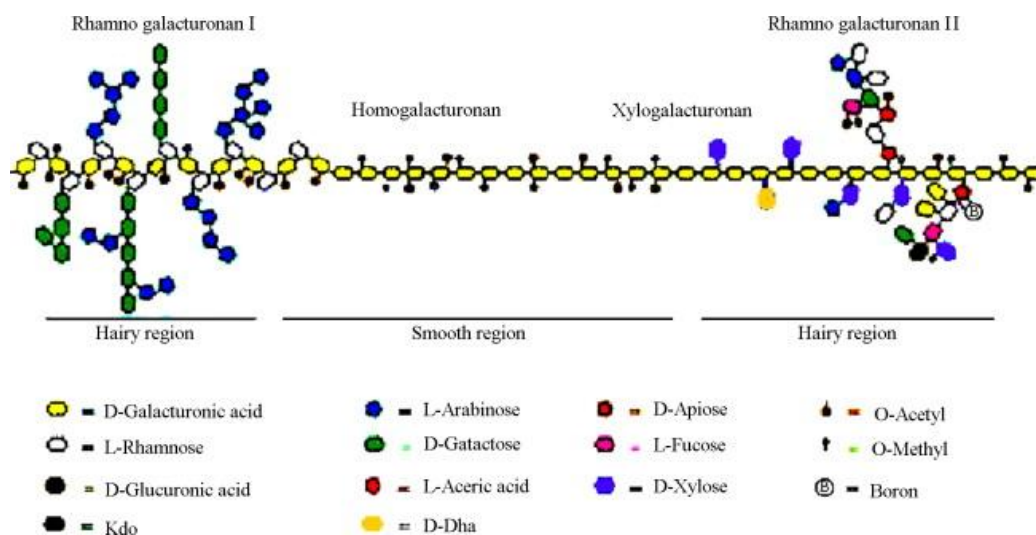
Figura 02. Processo de extração da pectina.



Fonte: NADAR, C. G., et al, 2022.

A pectina é uma fibra solúvel em água composta de grupos carboxílicos esterificados com metanol, ocorrendo majoritariamente a presença de três diferentes tipos de polissacarídeos: homogalacturonanas (HGA), ramnogalacturonano I e ramnogalacturonano II (RG I and RG II) (figura 3). Ocorre a presença de regiões denominadas “smooth” por homogalacturonanas (aproximadamente 60% do total de pectina) compostas por metil esterificação, estrutura criada na qual determina as propriedades físicas da pectina, e regiões ramificadas, denominadas “hairy”, local em que açúcares neutros estão presentes. Apesar de possuir os mesmos elementos, ocorre uma variação da quantidade de cada um nas estruturas das moléculas de pectina (VORAGEN, et al. 2009) dependendo da matéria prima. Porém, com o foco do estudo em frutas cítricas, a pectina pode ser encontrada na parede celular de plantas e em uma grande gama de vegetais e frutas (CIRIMINNA et al., 2015), sendo possível sua obtenção a partir dos resíduos de laranja processados.

Figura 3. Estrutura molecular da pectina



Fonte: YADAV et al., 2009

Na presença de baixas concentrações de água, a pectina age como hidrocolóides, sendo capaz de reter água e assim, formar gel. Assim, elas garantem seu uso expressivo na indústria alimentícia como aditivo alimentar natural (REZZADORI et al., 2012) pela possibilidade de espessar e estabilizar a solução. Em conjunto, suas propriedades de biodegradação, versatilidade química, biocompatibilidade, e por ser comestível (ESPITIA et al., 2014), esse composto passa a ser objeto de estudo para a produção de bioplásticos.

No intuito de não serem produzidos resíduos tóxicos para sua extração por meio de ácidos, foram desenvolvidas outras maneiras de sua obtenção, como a extração por água quente (SOLER., 1995). Em sequência, a produção dos filmes comestíveis pode ser realizada através de métodos como fundição, extrusão, pulverização e knife-coating (ESPITIA et al., 2014).

### 3.4 Plastificantes

Os plastificantes, como glicerol, sacarose, monoglicerídeos acetilados e polietileno glicol, possuem como característica a busca por reduzir as propriedades quebradiças e de alta dureza dos bioplásticos. Assim, ocorre uma mudança nas propriedades mecânicas por meio da redução de forças intermoleculares das cadeias poliméricas, aumentando sua flexibilidade em conjunto com um alongamento na estrutura (ESPITIA et al., 2014). Porém, essas propriedades são fortemente influenciadas pela natureza e pela concentração dos plastificantes atuantes (IMRE et al, 2013).

No caso de bioplástico com pectina, este polissacarídeo está inserido nas mesmas forças de tensão dos polímeros já utilizados de fontes não renováveis, além disso em maiores temperaturas o bioplástico apresenta características elásticas, enquanto em menores temperaturas muda-se para propriedades plásticas (BÁTORI, V. et al., 2017). Além disso, para conferir uma melhor compatibilidade entre os elementos utilizados no processo produtivo, o uso de plastificantes em conjunto com compostos antioxidantes torna-se importante nesta situação (MELLINAS C. et al., 2020), já que eles trocam as ligações intermoleculares entre as cadeias por ligações entre as macromoléculas ou compostos de baixa massa molecular, como a água (IMRE et al, 2013), garantindo uma vasta gama de aplicação no mercado.

O glicerol é um tri-álcool com 3 carbonos, sendo um líquido incolor, com gosto adocicado, sem cheiro e muito viscoso, derivado de fontes naturais ou petroquímica (BEATRIZ et al., 2011). Este tende a ser um plastificante bastante efetivo e utilizado para produção de plastificantes provenientes da pectina devido a suas boas atividades mecânicas de menor interação com as moléculas de pectina, e maior interação com as moléculas de água (ARENAS, 2012), dessa forma ele vem sendo empregado para se reduzir o caráter hidrofílico dos bioplásticos (PARRIS et al., 1995; PETERSSON e STADING, 2005). Também vem ganhando destaque pois, por ser um subproduto da produção de biodiesel, seu custo é reduzido se comparado aos polímeros sintéticos (ARENAS, 2012).

A miscibilidade é uma questão importante no uso de plastificantes para garantir sua distribuição homogênea na estrutura tridimensional do bioplástico (BERTUZZI et al., 2012). Isso deve ser posto em análise devido à tendência destes compostos em migrarem para a superfície dos produtos, o que pode alterar as propriedades macroscópicas do bioplástico, bem como acarretar problemas ambientais e de saúde dependendo da aplicação que lhe é dado (IMRE et al, 2013). Para minimizar este efeito, plastificantes com maior massa molecular podem ser empregados, tornando o processo de difusão mais lento dificultando sua migração. Porém esta alternativa resulta em diminuição de sua eficiência e miscibilidade (IMRE et al, 2013).

### 3.5 Compatibilizantes

Devido à composição química dos carboidratos apresentarem uma grande quantidade de grupos hidroxila, há ilimitadas possibilidades de ligantes. Como os compostos bifuncionais que compartilham desta característica que podem formar ligações

de hidrogênio e covalentes com os polissacarídeos, além de possibilitar inúmeras modificações e substituições destes grupos. O intuito de todas estas possibilidades é formar um copolímero em bloco ou enxerto que são miscíveis em diferentes fases da mistura bioplástica (IMRE et al., 2019).

Dentre estas formas de melhorar a compatibilidade entre os diferentes constituintes do bioplástico há o uso de pequenas moléculas ligantes, que desempenham um papel de acoplamento, estabelecendo ligações químicas entre as diferentes fases de uma solução bioplástica heterogênea. Esta é uma forma convencional de compatibilização reativa, formando compostos anfifílicos *in situ*, que facilitam a adesão molecular por possuírem, pelo menos, um grupo funcional, capaz de reagir com cada uma das fases do bioplástico (IMRE et al., 2019).

Entre estes compostos estão ácidos bi e trifuncionais orgânicos, anidrido maleico, além de compostos de silano e diisocianatos. Há vários estudos que relatam promissores resultados para o uso de poli (ácido carboxílico), como por exemplo, ácido cítrico, málico e tartárico. Estes ácidos são alternativas ambientalmente benignas, não tóxicas e não voláteis, além de serem abundantes e relativamente mais acessíveis por serem obtidos a partir de rotas biológicas não onerosas (IMRE et al., 2019).

Assim como os anidros, os poli (ácido carboxílico) atuam nas reações de esterificação e transesterificação, resultando na formação de grupos laterais reativos e nas ligações cruzadas entre as cadeias de polissacarídicas e outras macromoléculas ou polímeros com grupos reativos apropriados. Esse processo gera alterações nas propriedades das misturas do bioplástico, influenciando o efeito de compatibilização entre as moléculas, e por consequência alterando as propriedades mecânicas. Também podem possuir um efeito plastificante, e facilitar a hidrólise ácida das cadeias de polissacarídeos (IMRE et al., 2019).

Estes compostos também podem servir como reticulantes em uma ou mais fases do polímero, caso mais de um de seus grupos funcionais reajam com um componente da matriz macromolecular, proporcionando ligações cruzadas entre as suas cadeias. Como no caso do ácido cítrico, que além de funcionar como um agente reticulante, também tem a função de plastificante como relatado por Shi et al. (2008). Contudo, a quantidade destes compostos deve ser moderada, já que se em excesso, pode levar a um comportamento termofixo do material, na qual não pode ser fundido novamente (IMRE et al., 2019).

Buscando alternativas que sejam benéficas ao meio ambiente, o presente estudo irá avaliar as propriedades e ações dos ácidos carboxílicos com a pectina para a produção de bioplásticos.

### 3.6 Iniciadores de polimerização

O persulfato de potássio é um iniciador de polimerização solúvel em água. Ocorre uma polimerização em emulsão quando este se encontra na presença de monômeros levemente solúveis em água e polimerizam em fase aquosa a radicais oligoméricos com os grupos terminais do sulfato, que são tensoativos, formando assim micelas. Por outro lado, quando está à disposição de monômeros mais solúveis em água as partículas formam-se por precipitação de cadeias crescentes mediante a obtenção de um comprimento crítico de cadeia. Em ambos os casos a polimerização subsequente acontece em partículas inchadas de monômeros (TANRISEVER et al., 1996).

O 2-etil-hexanoato de estanho (II) ( $\text{SnOct}_2$ ) é também tido como um inicializador de polimerização (ICART et al., 2018). Geralmente é preferido por fornecer alta taxa de reação, de conversão e altos pesos moleculares, mesmo sob condições de polimerização bastante leves (SCHWACH et al., 1997). Por ser aprovado como aditivo alimentar pela Food and Drug Administration (FDA) ele vem sendo usado na formação de ácido polilático aplicado em embalagens de alimentos, por meio da rota de polimerização em anel aberto do monômero láctico cíclico, como um catalisador (ICART et al., 2018; SCHWACH et al., 1997).

A forma exata com a qual o octoato estanoso atua além de suas espécies iniciadoras, não é muito bem compreendido. Para alguns autores, o octoato estanoso não é o verdadeiro iniciador. Suspeita-se a possibilidade de co-iniciação por impurezas de catalisador e monômeros, sendo então proposto a catalise por ácido de Lewis, baseado na fraca correlação entre peso molecular, grau de conversão e concentração do catalisador (SCHWACH et al., 1997).

Porém, há também uma vertente que alega que alcóxidos de estanho podem ser formados quando um álcool é adicionado, causando o início da polimerização de lactido através de um processo de inserção coordenado no qual as impurezas monoméricas contendo grupos hidroxila agem como co-iniciadores, reagindo com  $\text{SnOct}_2$  para formar uma ligação de alcóxido (Sn-O) necessária para iniciar a inserção do monômero (ICART et al., 2018; SCHWACH et al., 1997). Um mecanismo chamado de “inserção de segunda ordem” também foi proposto na qual o composto de estanho é primeiramente complexado

com um álcool antes de qualquer interação com o lactido cíclico (SCHWACH et al., 1997).

## 4 Metodologia

### 4.2 Extração da pectina

Para verificar as melhores condições para extração da pectina a partir do bagaço de laranja foram inicialmente realizados testes que permitissem quantificar quais os parâmetros que possuiriam uma maior influência no processo. Sendo esses o tempo de agitação, o pH do ácido cítrico que foi inserido para formar a solução com o bagaço de laranja e a temperatura da amostra no período de agitação. Para tanto, foi utilizado o planejamento composto central rotacional, no qual baseia-se em procedimentos estatísticos e matemáticos para interrelacionar respostas diante dos parâmetros estudados (MATTIETTO et al, 2012), sendo oito experimentos o planejamento fatorial completo, seis dos pontos axiais e três pontos centrais.

Para cada um dos dezessete experimentos (Tabela 1), foram pesados 2 gramas de bagaço de laranja seco e triturado. Em seguida, adicionaram-se 40 mL de ácido cítrico, ajustado previamente ao pH estabelecido no planejamento experimental. As misturas foram então colocadas no agitador pelo tempo de reação correspondente. Após essa etapa, as soluções foram filtradas a vácuo, e o filtrado transferido para frascos tipo Erlenmeyer, onde se adicionaram mais 40 mL de álcool 99%. Essas amostras permaneceram em repouso por dois dias (Figura 1) e, depois disso, foram transferidas para placas de Petri e levadas à estufa, junto com os resíduos sólidos retidos no filtro. Inicialmente, as amostras foram secas a 65 °C por 72 horas. Em seguida, foram transferidas para uma segunda estufa a 105 °C, onde permaneceram por mais 48 horas, com o objetivo de eliminar completamente a umidade e obter, ao final, apenas a massa da pectina extraída.

Tabela 01. Definição das condições iniciais para as variáveis analisadas.

<i>Amostras</i>	<i>Temperatura (°C)</i>		<i>Tempo (min)</i>		<i>pH</i>	
	<i>real</i>	<i>codificada</i>	<i>real</i>	<i>codificada</i>	<i>real</i>	<i>codificada</i>
<b>P1</b>	25	-1	40	-1	2	-1
<b>P2</b>	75	+1	40	-1	2	-1
<b>P3</b>	25	-1	120	+1	2	-1
<b>P4</b>	75	+1	120	+1	2	-1
<b>P5</b>	25	-1	40	-1	5	+1
<b>P6</b>	75	+1	40	-1	5	+1
<b>P7</b>	25	-1	120	+1	5	+1
<b>P8</b>	75	+1	120	+1	5	+1
<b>P9</b>	8	-1,41	80	0	3,5	0
<b>P10</b>	92	+1,41	80	0	3,5	0
<b>P11</b>	50	0	13	-1,41	3,5	0
<b>P12</b>	50	0	147	+1,41	3,5	0
<b>P13</b>	50	0	80	0	1	-1,41
<b>P14</b>	50	0	80	0	6	+1,41
<b>P15</b>	50	0	80	0	3,5	0
<b>P16</b>	50	0	80	0	3,5	0
<b>P17</b>	50	0	80	0	3,5	0

Fonte: autoral.

Após o processo, foram pesadas as amostras do resíduo retido no filtro, também secos em estufa pelo mesmo processo, para verificar a diferença da massa inicial de bagaço seco com a massa removida, obtendo a porcentagem final de pectina para cada análise. Utilizou-se em sequência o software Minitab para análises estatísticas das variáveis significativas, para repetir os parâmetros encontrados e verificar qual a melhor condição ambiente para produções mais ideais do bioplástico

#### 4.3 Formação de bioplásticos

Para a produção dos filmes, foi adotado um padrão utilizando pectina em combinação com xilana, sem a adição de reagentes. A solução final foi preparada com 30 mL de água destilada, sendo 20 mL destinados à solubilização de 1,35 gramas de pectina e os 10 mL restantes à solubilização de 0,15 gramas de xilana. Para a xilana, foi necessário o aquecimento da solução em micro-ondas até atingir um aspecto homogêneo. Já a pectina foi dissolvida à temperatura ambiente, apenas com agitação mecânica, até completa homogeneização. Após a solubilização, ambas as soluções foram combinadas em um béquer e submetidas à agitação para garantir a uniformidade da mistura. A seguir, a solução foi vertida em placas de Petri e levada à estufa a 37 °C por 48 horas para a formação dos filmes. Com base nesse protocolo, foram iniciadas as etapas com a adição de aditivos plastificantes, compatibilizantes e iniciadores de polimerização, em

proporções de 10%, 20% e 40% em relação à massa total da solução bioplástica (Tabela 2), sendo todas as formulações preparadas em duplicata. Ao todo, foram obtidas 54 placas de Petri, destinadas à análise de propriedades como forma física, umidade, opacidade, solubilidade e resistência mecânica.

Tabela 02. Aditivos inseridos aos biofilmes.

<b>Plastificantes</b>	<b>Compatibilizantes</b>	<b>Iniciadores de polimerização</b>
<b>Glicerol</b>	Ácido cítrico	Persulfato de sódio
<b>Polietileno glicol</b>	Ácido tartárico	Sulfato de sódio
<b>Ureia</b>	Ácido málico	Etilexonoato
	Ácido acrílico	

Fonte: Autoral.

#### 4.4 Análise das propriedades dos bioplásticos

Os resultados analisados foram relacionados e comparados com os dados obtidos na amostra controle em que se adicionou glicerol na reação da pectina com a xilana, no intuito de verificar diferenças em suas propriedades de umidade, solubilidade, opacidade e resistência mecânica.

A utilização deste plastificante como parâmetro a ser comparado explica-se pela sua estabilidade e compatibilidade com biopolímeros hidrofílicos, como a pectina, sendo o reagente mais estudado e utilizado na literatura (ASFAW, W. A., et al 2023).

##### 4.4.1 Umidade

Para padronizar as condições iniciais das placas confeccionadas, foram cortadas triplicatas em seções de 1x5 cm e inseridas em um dessecador com sílica acondicionados a 25°C e a 40% de umidade por 72 horas. Dessa forma, foi possível estabelecer condições com a menor porcentagem de umidade nos biofilmes no intuito de verificar suas propriedades em ambientes de baixa umidade.

Assim, elas foram retiradas e pesadas para obter as condições iniciais de baixa umidade, sendo em seguida, adicionadas em estufa a 105°C por 24 horas para remover qualquer umidade remanescente. O teor de umidade de cada biofilme foi calculado a partir da equação a seguir.

$$Umidade (\%) = 1 - \frac{massa\ final}{massa\ inicial} \times 100$$

#### 4.4.2 Solubilidade

Para sua obtenção, foram utilizados os valores das pesagens finais da umidade para serem os valores iniciais da solubilidade. Logo, foram inseridos 50 ml de água destilada em cada béquer com cada corte de amostra, agitando em um Shaker lentamente a 25°C por 24h. Em seguida, todas as amostras foram secas em estufa a 105°C por 24h para futura pesagem e obtenção da massa final (Tabela 06 em anexo) (Figura 08). Sendo a metodologia utilizada descrita por Rhim, Gennadios, Weller, Cezeirat e Hanna (1998). Assim, comparando a massa inicial seca a 105°C com a massa final após adição de água e secagem a 105°C por meio da razão:

$$solubilidade (\%) = 1 - \frac{massa\ final}{massa\ inicial} \times 100$$

Foram obtidos os valores de solubilidade e realizadas as médias das triplicatas e o desvio padrão dos resultados obtidos.

Dessa maneira, a solubilidade foi obtida por meio da razão entre a massa inicial e a final do conjunto de amostras obtidas ao longo do tempo. Com isso, foram possíveis obter espaços amostrais para obter a amostra mais relevante de todas.

#### 4.4.3 Opacidade

Em relação à opacidade, também foram padronizadas as condições iniciais em um dessecador com sílica acondicionados a temperatura ambiente e a 40% de umidade por 72 horas. Foram então cortados tiras do biofilme em triplicata em tamanhos de 1x5cm e inseridos no espectrofotômetro com leitura em comprimento de onda de 450nm para cada uma das 81 amostras. Foram registrados valores das espessuras em cinco pontos aleatórios por meio de um paquímetro com resolução 0,1mm.

Assim, de acordo com a espessura de cada medida calculada (tabela 7 em anexo), foram obtidos os resultados das opacidades finais por meio da seguinte equação:

$$Opacidade\ final\ (mm^{-1}) = \frac{absorbância}{espessura\ da\ amostra\ (mm)}$$

Como resultado, quanto maior for o valor da opacidade final, menor será a transparência da amostra avaliada (SIRIPATRAWAN, U., HARTE, B. R., 2010).

#### 4.4.4 Análise visual

Foram verificadas condições de cada placa referente à integridade, presença de bolhas, e distribuição uniforme do material nas placas.

#### 4.4.5 Resistência mecânica

A resistência mecânica foi feita a partir da utilização do aparelho DMA (dynamic mechanical analysis), no qual foram cortadas triplicatas para cada amostra de soluto em tamanhos de 5x0,25cm. Em seguida, os corpos de prova foram condicionados em dessecador a 25°C por 72 horas com dióxido de silício para aumentar a umidade do ambiente até aproximadamente 68%. A espessura foi determinada com um micrômetro digital com 0,001 mm de precisão a partir de três pontos distintos da amostra. Com o DMA, foram obtidos dados de tensão de ruptura (MPa).

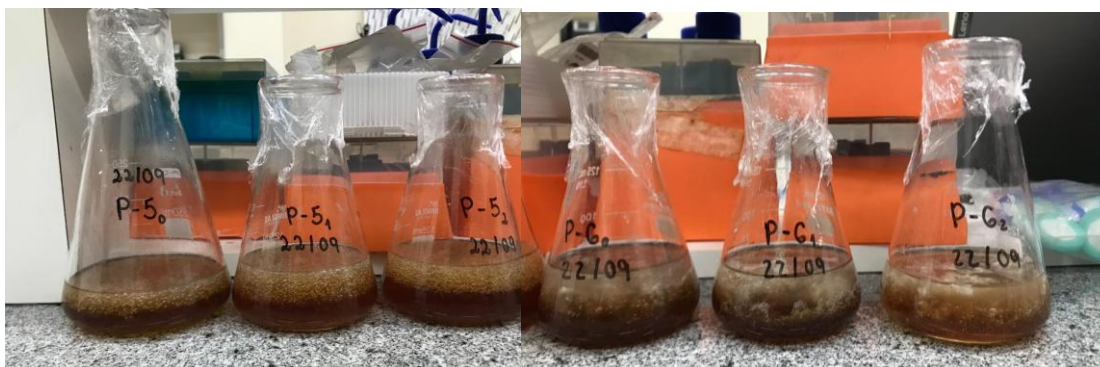
A partir dos resultados apresentados, foram realizadas análises estatísticas através do software Minitab, para determinar quais amostras são estatisticamente iguais e quais variações de concentrações de reagentes são significativas estatisticamente. Esses processos foram feitos por meio de análise de variância e teste de Tukey para comparação de médias, com nível de significância de 5%.

## 5 Resultados e Discussão

### 5.1 Extração da pectina

A partir dos ensaios realizados para cada uma das dezessete condições experimentais com as respectivas variações nos parâmetros ambientes de pH, temperatura e tempo de agitação, estes foram deixados em repouso com etanol 99% (figura 4). Posteriormente, após adição em placas de Petri, as amostras foram secas em estufa e assim, obtiveram-se as concentrações de pectina em cada um dos biofilmes (tabela 3).

Figura 4. Solução das condições selecionadas após adição de álcool 99% em repouso.



Fonte: autoral.

Tabela 3. Rendimento de extração de pectina em função das condições experimentais.

<i>Amostras</i>	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Pectina %</i>
<i>P1</i>	2	25	40	34,66
<i>P2</i>	2	75	40	28,83
<i>P3</i>	2	25	120	35,17
<i>P4</i>	2	75	120	34,78
<i>P5</i>	5	25	40	36,25
<i>P6</i>	5	75	40	36,65
<i>P7</i>	5	25	120	38,11
<i>P8</i>	5	75	120	37,87
<i>P9</i>	3,5	8	80	35,40
<i>P10</i>	3,5	92	80	40,34
<i>P11</i>	3,5	50	13	32,83
<i>P12</i>	3,5	50	147	34,91
<i>P13</i>	1	50	80	14,82
<i>P14</i>	6	50	80	42,42
<i>P15</i>	3,5	50	80	34,45
<i>P16</i>	3,5	50	80	33,34
<i>P17</i>	3,5	50	80	36,68

Fonte: autoral.

Assim, pôde-se perceber que os experimentos 10 e 14 resultaram nas maiores porcentagens de pectina, com respectivamente 40,34% e 42,42%. Para validar quais seriam as condições ideais a serem replicadas para adição dos reagentes, foi necessário a utilização do software Minitab no intuito de identificar qual seria a variável significativa. Logo, concluiu-se que o único fator significativo foi o pH, com valor-p de 0,012 (Tabela 4). Assim, elaborou-se gráficos de superfície pH x temperatura (Figura 5a) e pH x tempo (Figura 5b), determinando que o intervalo de melhores condições experimentais seria de pH mais elevados, entre 5 e 6.

Tabela 4. Coeficientes codificados.

<i>Termo</i>	<i>Coef</i>	<i>EP de Coef</i>	<i>Valor-T</i>	<i>Valor-P</i>	<i>VIF</i>
Constante	34,70	2,84	12,21	0,000	
Temperatura	0,16	1,33	0,12	0,905	1,00
Tempo	0,95	1,33	0,72	0,497	1,00
pH	4,53	1,33	3,39	0,012	1,00
Temperatura*Temperatura	1,50	1,47	1,02	0,340	1,16
Tempo*Tempo	0,09	1,47	0,06	0,953	1,16
pH*pH	-1,77	1,47	-1,20	0,268	1,16
Temperatura*Tempo	0,60	1,74	0,34	0,741	1,00
Temperatura*pH	0,80	1,74	0,46	0,661	1,00
Tempo*pH	-0,42	1,74	-0,24	0,815	1,00

Fonte: autoral realizada no Minitab.

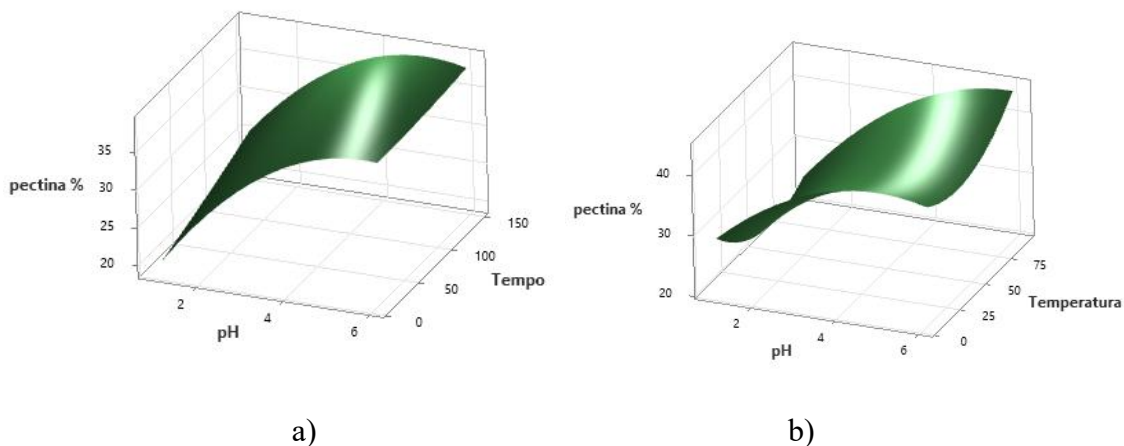
A partir dos resultados, foram feitas triplicatas (Tabela 5) de mesmas sequências metodológicas dos dezessete testes, porém apenas com as condições selecionadas de pH 5 e 6, a temperatura de 90°C com agitação por 80 minutos. Estes fatores foram determinados de acordo com as melhores áreas de resultado nos gráficos de contorno (Figura 6a e Figura 6b). Essa etapa baseou-se em delimitar as melhores condições para dar prosseguimento às produções mais ideais a serem estudadas detalhadamente para a inserção de reagentes no biofilme.

Tabela 5. Resultado dos experimentos de melhores condições estatísticas

	<i>pH</i>	<i>Temperatura (°C)</i>	<i>Tempo (min)</i>	<i>Pectina (%)</i>	<i>Pectina (% , média)</i>
<i>P-50</i>	5	90	80	41,68	42,30±0,59
<i>P-51</i>	5	90	80	42,37	
<i>P-52</i>	5	90	80	42,85	
<i>P-60</i>	6	90	80	42,65	38,83±3,31
<i>P-61</i>	6	90	80	36,76	
<i>P-62</i>	6	90	80	37,10	

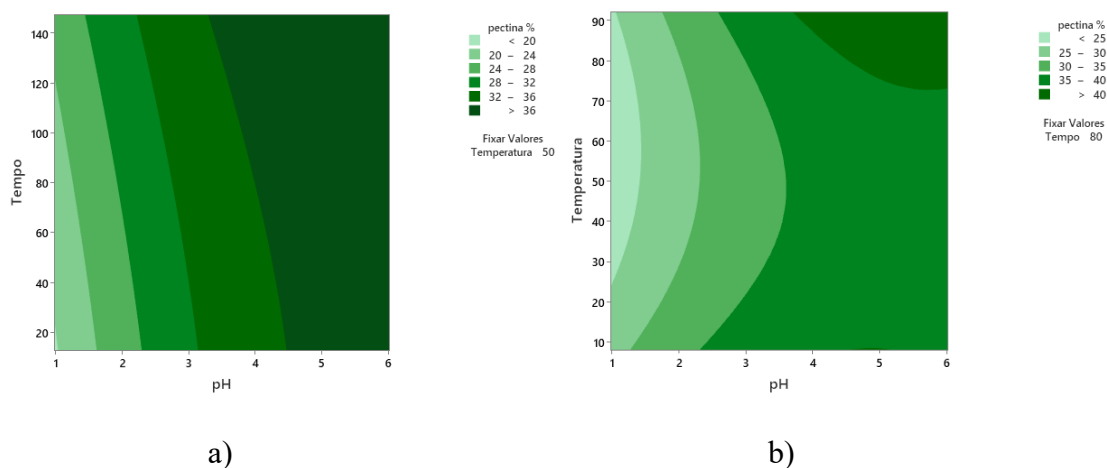
Fonte: autoral e testes estatísticos no Minitab

Figura 5. Superfície de resposta para a porcentagem de pectina extraída em função: do tempo de reação e pH da solução (ácido cítrico) (a), e da temperatura e pH da solução (ácido cítrico) (b).



Fonte: Autoral realizada no Minitab.

Figura 6. Curvas de contorno de porcentagem de pectina em função: do tempo e pH da solução (ácido cítrico) (a), e da temperatura e do pH da solução (ácido cítrico) (b)



Fonte: autoral realizada no Minitab.

A partir dos resultados das triplicatas, determinou-se que o melhor pH a ser utilizado para o ácido cítrico na mistura com o bagaço de laranja para extrair a pectina seria de pH igual a 5, temperatura de 90°C e tempo de 80 minutos, com concentração de extração ser de 42,30% em comparação aos 38,83% do pH 6.

Em relação à aparência física do material (Figura 7), a pectina após seca em estufa a 105°C, apresentou uma coloração clara com regiões escuras provavelmente com aglomeração de material na secagem. A pectina (material extraído) apresentou aspecto

quebradiço, semelhante aos testes iniciais, indicando facilidade em fragmentar e, portanto, produzir um material em pó.

Figura 7. Pectina seca após estufa 105°C para amostras de pH 5 e 6.



Fonte: autoral.

Analisando as condições experimentais ótimas obtidas pelos testes com a extração da pectina, de pH em 5, temperatura em 90°C e tempo de 80 minutos, foi possível perceber que ocorre uma divergência em relação aos estudos publicados de extração de pectina a partir do bagaço da laranja. No qual quanto mais ácida a solução, melhor torna-se a extração do produto, como o pH entre 1,3 e 1,5 (CASAS-OROZCO D., et al, 2015) (MARAN J. P., et al, 2013).

Em relação ao parâmetro de maior influência na extração, os resultados obtidos assemelham-se à literatura, já que o pH é descrito como o de maior importância, de modo que pequenas mudanças em seu valor alteram a porcentagem de pectina extraída (ANDERSEN N. M., et al, 2017). Isso ocorre em função de um menor pH promover a hidrólise, despolimerização e desesterificação de maneira mais intensa, acarretando uma maior porcentagem de pectina no processo. Sendo a temperatura responsável pelos mesmos processos quanto maior for seu valor (90°C dado como ideal), assim como maior o tempo de extração (CAROÇO R. F., et al, 2019).

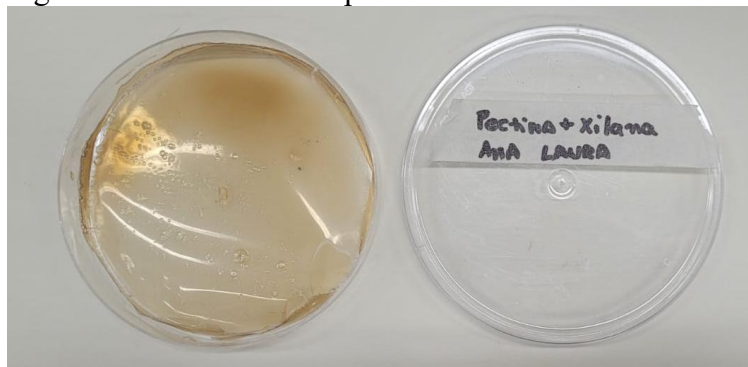
Sobre o rendimento da extração de pectina em comparação à literatura, os testes realizados se concentravam em faixas de pH entre 1 e 3,5 sem apresentar resultados para soluções de pH mais altos, como os testados no presente estudo. Assim, comparando os resultados obtidos entre publicações, percebeu-se uma ampla faixa de rendimentos, que se situaram de 8,97% (MARAN J. P., et al, 2013) até 52,90% (TIWARI A. K., et al, 2017). Logo, relacionando tais resultados com os valores obtidos nos presentes testes laboratoriais nesta faixa de pH, pode-se concluir que os rendimentos de 14,83% para pH de 1 e o máximo para pH 3,5 de 40,34% estão dentro da variação citada na literatura.

Considera-se que a extração da pectina com maior pH pode ser positiva para uma ação mais seletiva deste material. Utilizar um pH menor, mais ácido, pode provocar uma ação sobre outros polissacarídeos e até hidrólise. Por outro lado, o pH alcalino deve ser evitado para não solubilizar a hemicelulose.

## 5.2 Formação de bioplásticos

A partir da realização dos filmes padrão para ser a amostra controle, verificou-se o aspecto visual padrão após seco (figura 8).

Figura 8. Filme formado após 48 horas em estufa a 37°C.



Fonte: autoral.

Assim, iniciaram-se as inserções dos compostos para melhora das propriedades dos biofilmes. O intuito de tais pesquisas seria para verificação das melhores condições possíveis de comercialização, visando a busca na melhora das condições já encontradas com o glicerol, ou encontrar alternativas semelhantes a seus resultados, comparando com o filme padrão.

### 5.2.1 Umidade

As placas confeccionadas inicialmente, ao serem deixadas em concentrações de umidade de 68% com cloreto de lítio na dessecadora, após as 72 horas para consequente pesagem inicial estavam todas mofadas. Logo, a solução para garantir o prosseguimento aos experimentos sem a necessidade de adição de reagentes antimicrobianos, foi a realização de novas placas e a inserção de sílica na dessecadora para remoção da umidade. Sendo assim possível uma conservação por um maior período para a confecção dos testes de suas propriedades.

Todas as amostras confeccionadas apresentaram teor de umidade abaixo de 0,2% (tabela 6) para sua padronização e consequente comparação das demais características, como a solubilidade, opacidade e resistência mecânica.

Tabela 6. Média e desvio padrão da umidade (%) dos filmes produzidos com diferentes reagentes

<i>Reagente</i>	<i>Concentração (%)</i>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
Glicerol	0,0212±0,0042	0,0248 ± 0,0104	0,2438 ± 0,0140
Polietileno glicol	0,0233 ± 0,0058	0,0325 ± 0,0111	0,0427 ± 0,0221
Ureia	0,0160 ± 0,0042	0,0177 ± 0,0048	0,0324 ± 0,0037
Ácido cítrico	0,1423 ± 0,0104	0,1071 ± 0,0093	0,0394 ± 0,0058
Ácido tartárico	0,0301 ± 0,0021	0,0433 ± 0,0036	0,0649 ± 0,0029
Ácido málico	0,0319 ± 0,0072	0,0355 ± 0,0019	0,1432 ± 0,0098
Ácido acrílico	0,0311 ± 0,0044	0,0337 ± 0,0059	0,0699 ± 0,0119
Sulfato de sódio	0,0297 ± 0,0060	0,0281 ± 0,0043	0,0282 ± 0,0045
Persulfato de sódio	0,0262 ± 0,0011	0,0291 ± 0,0029	0,0505 ± 0,0106

Fonte: autoral.

### 5.2.2 Solubilidade

Analisando os resultados obtidos (tabela 7) o glicerol, reagente base, apresentou uma relação inversamente proporcional com a solubilidade. Isso pode ser explicado pela propriedade hidrofílica da pectina, de forma que as placas com menores concentrações de glicerol provocam a interação facilitada de pectina e xilana com a água. Enquanto isso, o aumento da concentração do glicerol promove a interação dessa substância com a água, formando ligações de hidrogênio e reduzindo a solubilidade do filme (RODSAMRAN, P., et al. 2019).

Tabela 7. Média e desvio padrão da solubilidade (%) dos filmes produzidos com diferentes reagentes.

<i>Reagente</i>	<i>Concentração (%)</i>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
Glicerol	58,28 ± 14,94	38,94 ± 6,18	13,25 ± 0,32
Polietileno glicol	42,25 ± 11,10	51,42 ± 10,27	55,83 ± 4,24
Ureia	15,28 ± 4,13	23,95 ± 0,17	34,97 ± 3,77
Ácido cítrico	21,78 ± 14,94	46,03 ± 1,02	79,67 ± 1,49
Ácido tartárico	43,49 ± 3,89	43,69 ± 14,08	50,59 ± 3,68
Ácido málico	37,69 ± 1,96	57,86 ± 2,81	73,90 ± 1,01
Ácido acrílico	80,46 ± 8,08	46,12 ± 0,51	40,31 ± 2,34
Sulfato de sódio	82,43 ± 3,04	62,74 ± 0,71	73,84 ± 6,18
Persulfato de sódio	70,63 ± 0,14	75,17 ± 6,38	71,70 ± 5,82

Fonte: autoral.

Em relação aos outros reagentes, foi possível perceber que alguns biofilmes perderam a sua estrutura ao ser solubilizados em água, como também evidenciado com o glicerol (figura 9). Porém, outros ensaios garantiram uma maior integridade na forma, como o ácido málico (figura 10), principalmente ao aumentar a concentração do reagente. Menores concentrações de reagentes levaram a uma menor integridade dos biofilmes, o qual pode ser associado a uma perda das quantidades de interações da pectina com as moléculas de água ao alterar a estrutura do bioplástico.

Figura 9. Amostra do bioplástico com glicerol após solubilizada em água e seca



Fonte: autoral.

Figura 10. Amostra do bioplástico com ácido málico após solubilizada em água e seca



Fonte: autoral.

### 5.2.3 Opacidade

Em relação à opacidade, visando uma aplicação comercial, em relação à utilização de biofilmes para embalagem de alimentos, apesar de uma maior transparência ser ideal para uma melhor visualização do que será consumido e maior preferência pelos consumidores (CHAKRAVARTULA, S. S. N., et al. 2019), filmes mais opacos têm apresentado tendência de crescimento comercial. Estes possuem a função de ser uma barreira à luz, evitando reações de deterioração e oxidação em contato com a luz (SOGUT & SEYDIM, 2018) aos alimentos embalados, como é o caso dos bioplásticos à base do ácido acrílico, polietileno glicol e ureia em concentrações de 40%, como foi possível detectar com os testes realizados (tabela 8).

Tabela 8. Média e desvio padrão da opacidade dos filmes produzidos com diferentes reagentes

<i>Reagente</i>	<i>Concentração (%)</i>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
Glicerol	3,33 ± 0,21	3,07 ± 0,15	3,48 ± 0,68
Polietileno glicol	5,72 ± 0,33	7,54 ± 0,31	8,51 ± 2,38
Ureia	4,10 ± 0,68	3,88 ± 0,34	7,49 ± 0,73
Ácido cítrico	4,18 ± 0,18	3,68 ± 0,75	3,33 ± 0,13
Ácido tartárico	4,16 ± 0,31	4,01 ± 0,65	3,74 ± 0,30
Ácido málico	3,93 ± 0,67	3,89 ± 0,50	3,07 ± 0,16
Ácido acrílico	3,63 ± 0,24	4,37 ± 0,83	12,33 ± 0,76
Sulfato de sódio	4,93 ± 0,86	5,94 ± 0,99	5,09 ± 0,25
Persulfato de sódio	3,02 ± 0,28	3,60 ± 0,48	3,84 ± 0,72

Fonte: autoral.

De acordo com a literatura, maiores concentrações de glicerol reduzem a transparência e assim, aumentam a espessura do filme, porém não foram descritas relações da opacidade com a intensidade da resistência mecânica (ASFAW, W. A., et al. 2023). O mesmo comportamento foi observado na presente pesquisa, no qual os bioplásticos com 40% de glicerol demonstraram maior opacidade.

Analisando os demais compostos estudados, os que apresentaram tendências parecidas ao glicerol foram o polietileno glicol, a ureia, o ácido acrílico e o persulfato de sódio. Dessa maneira, para ser utilizado em escala comercial, é necessário verificar qual o propósito e a prioridade da aparência do biofilme, sendo com maior ou menor opacidade dependendo do alimento o qual será embalado.

#### 5.2.4 Análise visual

Durante todo o processo de produção dos biofilmes foram tomadas precauções para que as amostras ficassem as mais homogêneas possíveis e com a menor presença de bolhas, no intuito de simular uma aplicação comercial. Porém, em função da BOD, equipamento utilizado para secagem das amostras, apresentar certo desnivelamento em suas grades, observou-se uma heterogeneidade na espessura de algumas amostras, no qual alguns lados ficaram com maior quantidade de material que outros.

Além disso, a grande maioria demonstrou uma presença acentuada de bolhas em sua superfície como um todo (figura 11). Sobre a consistência e integridade, a existência de uma maior dureza nas amostras foi evidente, além de uma tendência ao craqueamento do material, com baixa flexibilidade após secos na estufa.

Ademais, os bioplásticos apresentaram coloração variando entre amarelo claro e marrom claro, dependendo do reagente adicionado, majoritariamente todos com bolhas.

Figura 11. Exemplo de biofilme produzido com persulfato de sódio.



Fonte: autoral.

#### 5.2.5 Resistência mecânica

Analisando os resultados de resistência mecânica (tabela 9), as forças de tensão variaram de 9,08 mPa e 54,02mPa, sendo que o reagente base glicerol apresentou um comportamento de que, quanto maior sua concentração no filme, menor a força de tensão da amostra.

Tabela 9. Média e desvio padrão das forças de tensão (MPa) dos filmes produzidos com diferentes reagentes

<i>Reagente</i>	<i>Concentração (%)</i>		
	<b>10</b>	<b>20</b>	<b>40</b>
Glicerol	48,61 ± 6,54 ab	27,10 ± 0,87 cde	18,74 ± 3,86 de
Polietileno glicol	42,47 ± 7,42 abc	54,02 ± 8,32 a	35,75 ± 9,56 abcd
Ureia	40,22 ± 11,41 abcd	36,17 ± 8,48 abcd	9,08 ± 0,69 e
Ácido cítrico	21,33 ± 0,33 cde	35,17 ± 1,82 abcd	25,67 ± 9,98 cde
Ácido tartárico	40,32 ± 4,39 abcd	28,23 ± 4,39 cde	30,24 ± 2,24 bcd
Ácido málico	26,15 ± 7,29 cde	41,76 ± 1,81 abc	23,51 ± 1,56 cde
Ácido acrílico	23,10 ± 2,90 cde	49,71 ± 5,99 ab	29,99 ± 3,13 bcd
Sulfato de sódio	33,61 ± 4,81 abcd	52,75 ± 7,38 a	41,81 ± 9,59 abc
Persulfato de sódio	13,64 ± 3,67 de	-	-

a-e, médias que não compartilham a mesma letra diferem significativamente ( $p < 0,05$ )

Fonte: autoral com teste estatístico no Minitab

As maiores capacidades de forças de tensão do filme em menores concentrações do reagente podem ser associadas às maiores proximidades das cadeias de polissacarídeos formadas pela pectina, sendo essas interações mais intensas do que a conexão reagente com o biofilme, o que ocasiona uma matriz mais densa (AVEROUS, L., et al. 2004) dependendo do composto adicionado. Tais parâmetros podem ser evidenciados no glicerol, ureia e ácido tartárico, por exemplo. Porém, certos reagentes em altas concentrações apresentaram uma elevada força de tensão, por esses interagirem com as cadeias de pectina mais intensamente em comparação às interações das cadeias polissacarídicas.

Por outro lado, reagentes que reduziram as forças de tensão conforme suas concentrações se elevaram podem estar associados a uma menor coesão e firmeza. Tal evidência leva a uma maior concentração de espaços livres e maior mobilidade dos polímeros, causando redução na resistência mecânica (BILIADERIS et al., 1999; ESPITIA et al., 2014).

Em relação aos resultados apresentados na literatura, o aumento das concentrações de glicerol no biofilme demonstrou uma redução de forças de tensão (ASFAW, W. A., et al. 2023), como demonstrado nos testes realizados deste presente estudo, resultando estar de acordo com a literatura.

## 6. Conclusão

Dessa maneira, é possível perceber que a utilização de matéria prima que seja mais benéfica ao meio ambiente, como a pectina, é uma opção válida ao cenário atual de constante produção e descarte abundante de plásticos convencionais. O presente estudo demonstra que diferentes combinações de plastificantes, compatibilizantes e iniciadores de polimerização podem ser introduzidos ao material estudado para melhorar suas propriedades em âmbito comercial, e possivelmente ocorrer uma produção em larga escala. Porém, devem ser analisados quais os principais intuitos e funções que se deseja adquirir ao produzir o bioplástico, já que diferentes reagentes produzem diferentes características, como aumento ou diminuição da opacidade e da resistência mecânica, por exemplo.

Logo, visando um futuro mais sustentável, a utilização de bioplásticos a partir da pectina do bagaço da laranja pode ser uma opção viável, por mais que desafios ainda necessitem ser superados para possibilidade de competição comercial com plásticos convencionais em larga escala.

## 7. Referências Bibliográficas.

ANDERSEN N. M., COGNET T., SANTACOLOMA P. A., LARSEN J., ARMAGAN I., LARSEN F. H., GERNAEY K. V., ABILDSKOV J., HUUSOM J. K., Dynamic modelling of pectin extraction describing yield and functional characteristics, *Journal of Food Engineering*, Volume 192, 2017, Pages 61-71, ISSN 0260-8774, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2016.08.006>.

ASFAW, W. A., TAFAR K. D., SATHEESH, N., (2023). Optimization of citron peel pectin and glycerol concentration in the production of edible film using response surface methodology, *Heliyon*, Volume 9, Issue 3, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2023.e13724>.

ARENAS, A. M. Z. Filmes biodegradáveis à base de fécula de mandioca como potencial indicador de mudança de pH. 2012. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) – Escola Politécnica, Universidade de São Paulo, São Paulo (SP), 2012.

AVEROUS, L.; BOQUILLON, N. Biocomposites based on plasticized starch: thermal and mechanical behaviours. *Carbohydrate polymers*, v. 56, n. 2, p. 111-122, 2004.

BÁTORI V., JABBARI M., ÅKESSON D., LENNARTSSON P. R., TAHERZADEH M. J., ZAMANI A., "Production of Pectin-Cellulose Biofilms: A New

Approach for Citrus Waste Recycling", *International Journal of Polymer Science*, vol. 2017, Article ID 9732329, 9 pages, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1155/2017/9732329>

BEATRIZ, A. ARAÚJO, Y. JK; LIMA, D. P. L. Glicerol: um breve histórico e aplicação em sínteses estereosseletivas. *Química Nova*, v. 34, p. 306-319, 2011.

BERTUZZI, M. A., GOTTIFREDI, J. C., ARMADA, M. Mechanical properties of a high amylose content corn starch based film, gelatinized at low temperature. *Brazilian Journal of Food Technology*, v. 15, p. 219-227, 2012.

BILIADERIS, C. G.; LAZARIDOU, A.; ARVANITTOYANNIS, I. Glass transition and physical properties of polyol-plasticised pullulan–starch blends at low moisture. *Carbohydrate polymers*, v. 40, n. 1, p. 29-47, 1999.

CANTERI, M. H., MORENO, L., WOSIACKI, G., SCHEER, A. D. P. Pectina: da matéria-prima ao produto final. *Polímeros*, 22, 149-157. 2012.

CAROÇO R. F., KIM B., SANTACOLOMA A. P., ABILDSKOV J., LEE J. H., HUUSOM J. K., Analysis and model-based optimization of a pectin extraction process, *Journal of Food Engineering*, Volume 244, 2019, Pages 159-169, ISSN 0260-8774, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2018.09.016>.

CASAS-OROZCO D., VILLA A. L., BUSTAMANTE F., GONZÁLEZ L., Process development and simulation of pectin extraction from orange peels, *Food and Bioproducts Processing*, Volume 96, 2015, Pages 86-98, ISSN 0960-3085, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fbp.2015.06.006>.

CHAKRAVARTULA, S.S.N.; SOCCIO, M.; LOTTI, N.; BALESTRA, F.; DALLA ROSA, M.; SIRACUSA, V. Characterization of Composite Edible Films Based on Pectin/Alginate/Whey Protein Concentrate. *Materials* 2019, 12, 2454. <https://doi.org/10.3390/ma12152454>.

CIRIMINNA, R., CHAVARRÍA-HERNÁNDEZ, N., HERNÁNDEZ, I. R., Pagliaro, M. Pectin: A new perspective from the biorefinery standpoint. *Biofuels, Bioproducts and Biorefining*, v. 9, n. 4, p. 368-377. 2015

DANTAS, M. K. V., HARDER, N. L., SELLMER, A. J., SERPA, A. S., & TAVARES, J. V. Estudo da degradação de bioplásticos. 2024.

ESPITIA, P. J. P., DU, W. X., AVENA-BUSTILLOS, R. J., SOARES, N. D. F. F., MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties-A review. *Food hydrocolloids*, v. 35, p. 287-296. 2014.

FAKHOURI, F. M., FONTES, L. C. B., GONÇALVES, P. V. D. M., MILANEZ, C. R., STEEL, C. J., & COLLARES-QUEIROZ, F. P. (2007). Filmes e coberturas comestíveis compostas à base de amidos nativos e gelatina na conservação e aceitação sensorial de uvas Crimson. *Food science and technology*, 27, 369-375.

GEYER, R., et al. Production, use, and fate of all plastics ever made. *Sci. Adv.* 3, e1700782(2017). DOI:10.1126/sciadv.1700782

HAHLADAKIS, J. N., VELIS, C. A., R., Weber, R., IACOVIDOU, E., Purnell, P. An overview of chemical additives present in plastics: Migration, release, fate and environmental impact during their use, disposal and recycling. *Journal of Hazardous Materials*, Volume 344, 2018, Pages 179-199, ISSN 0304-3894, <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2017.10.014>.

ICART, L. P., FERNANDES, E., AGÜERO, L., CUESTA, M. Z., SILVA, D. Z., RODRÍGUEZ-FERNÁNDEZ, D. E., DIAS, M. L. End functionalization by ring opening polymerization: influence of reaction conditions on the synthesis of end functionalized poly (lactic acid). *Journal of the Brazilian Chemical Society*, v. 29, p. 99-108, 2018.

IMRE, Balázs; PUKÁNSZKY, Béla. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *European polymer journal*, v. 49, n. 6, p. 1215-1233, 2013.

IMRE, B., GARCÍA, L., PUGLIA, D., VILAPLANA, F. Reactive compatibilization of plant polysaccharides and biobased polymers: Review on current strategies, expectations and reality. *Carbohydrate Polymers*, v. 209, p. 20-37, 2019.

K. REZZADORI, S. BENEDETTI, AND E. R. AMANTE, “Proposals for the residues recovery: Orange waste as raw material for new products,” *Food and Bioproducts Processing*, vol. 90, no. 4, pp. 606–614, 2012.

LÓPEZ, J. A. S., LI, Qiang; THOMPSON, I. P. Biorefinery of waste orange peel. *Critical reviews in biotechnology*, v. 30, n. 1, p. 63-69, 2010.

MALI, S. GROSSMANN, M. V. E. YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, n. 1, p. 137-155, 2010.

MARAN J. P., SIVAKUMAR V., THIRUGNANASAMBANDHAM K., SRIDHAR R., Optimization of microwave assisted extraction of pectin from orange peel, *Carbohydrate Polymers*, Volume 97, Issue 2, 2013, Pages 703-709, ISSN 0144-8617, Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2013.05.052>.

MELLINAS, C.; RAMOS, M.; JIMÉNEZ, A.; GARRIGÓS, M.C. Recent Trends in the Use of Pectin from Agro-Waste Residues as a Natural-Based Biopolymer for Food Packaging Applications Materials, v. 13, p. 673. 2020 <https://doi.org/10.3390/ma13030673>

MATTIETTO, R. A; MATTA, V. M. Utilização de um delineado composto central rotacional para avaliação microbiológica de polpas de açaí pasteurizadas. Embrapa Amazônia Oriental, Embrapa Agroindústria de Alimentos, 2012.

NADAR, Cresha Gracy; ARORA, Amit; SHASTRI, Yogendra. Sustainability challenges and opportunities in pectin extraction from fruit waste. ACS Engineering Au, v. 2, n. 2, p. 61-74, 2022.

PARRIS, N., COFFIN, D. R., JOUBRAN, R. F., PESSEN, H. Composition factors affecting the water vapor permeability and tensile properties of hydrophilic films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 43 n. 6, p. 1432-1435, 1995.

PETERSSON, M., STADING, M. Water vapour permeability and mechanical properties of mixed starch-monoglyceride films and effect of film forming conditions. Food Hydrocolloids, v. 19, n. 1, p. 123-132, 2005.

RHIM, J. W., GENNADIOS, A., WELLER, C. L., CEZEIRAT, C., HANNA, M. A. (1998). Soy protein isolate–dialdehyde starch films1Journal Series No. 12010, Agricultural Research Division, Institute of Agriculture and Natural Resources, University of Nebraska-Lincoln. Industrial Crops and Products, Volume 8, Issue 3, Pages 195-203, [https://doi.org/10.1016/S0926-6690\(98\)00003-X](https://doi.org/10.1016/S0926-6690(98)00003-X).

RODSAMRAN, P., SOTHORNVIT R. (2019). Lime peel pectin integrated with coconut water and lime peel extract as a new bioactive film sachet to retard soybean oil oxidation. Food Hydrocolloids, Volume 97. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105173>.

SANTOS, N., DIAS, D. K. et al. Pectin-like polysaccharide extracted from the leaves of *Conocarpus erectus* Linnaeus promotes antioxidant, immunomodulatory and prebiotic effects. Bioactive Carbohydrates and Dietary Fibre, v. 26, p. 100263, 2021.

SARKINGOBIR, Y. LAWAL, A. A. Bioplastics: their advantages and concerns. Mater. Metallurg. Eng, v. 11, n. 1, p. 13-18, 2021.

SCHWACH, G., COUDANE, J., ENGEL, R., VERT, M. More about the polymerization of lactides in the presence of stannous octoate. Journal of Polymer Science Part A: Polymer Chemistry, v. 35 n. 16, p. 3431-3440, 1997.

SHI, R., BI, J., ZHANG, Z., ZHU, A., CHEN, D., ZHOU, X., TIAN, W. The effect of citric acid on the structural properties and cytotoxicity of the polyvinyl alcohol/starch films when molding at high temperature. *Carbohydrate polymers*, v. 74, n.4, p. 763-770, 2008.

SIRIPATRAWAN U., HARTE B. R (2010). Physical properties and antioxidant activity of an active film from chitosan incorporated with green tea extract. *Food Hydrocolloids*, Volume 24, Issue 8, Pages 770-775, <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2010.04.003>.

SILVA, C. O., SANTOS, G. M., & SILVA, L. N. (2013). A degradação ambiental causada pelo descarte inadequado das embalagens plásticas: estudo de caso. *Revista Eletrônica em Gestão, educação e tecnologia ambiental*, 13(13), 2683-2689.

SOGUT, Ece; SEYDIM, Atif Can. The effects of Chitosan and grape seed extract-based edible films on the quality of vacuum packaged chicken breast fillets. *Food Packaging and Shelf Life*, v. 18, p. 13-20, 2018.

SOLER, M. P., FISZMAN, S., FADINI, A. L., BONIFACIO, M. R., FERREIRA, V. L. P., MORI, E. E. M. Development of formulations for a low sugar guava preserve using LM-pectin and kappa-carrageenan combined with LBG. *GUMS AND STABILISERS FOR THE FOOD INDUSTRY*, p. 257-266. 1995

TANRISEVER, T., OKAY, O., SÖNMEZOĞLU, I. Ç. Kinetics of emulsifier-free emulsion polymerization of methyl methacrylate. *Journal of applied polymer science*, v. 61, n. 3, p. 485-493, 1996.

TIWARI, A. K., SAHA, S. N., YADAV, V. P., UPADHYAY, U. K., KATIYAR, D., & MISHRA, T. (2017). Extraction and characterization of pectin from orange peels. *International Journal of Biotechnology and Biochemistry*, volume 13, no 1, pages 39-47.

VORAGEN, A. G., COENEN, G. J., VERHOEF, R. P., SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. *Structural Chemistry*, v. 20, p. 263-275. 2009. <https://doi.org/10.1007/s11224-009-9442-z>

YADAV, S., YADAV, P. K., YADAV, D., YADAV, K. D. S. Pectin lyase: a review. *Process Biochemistry*, v. 44 n. 1, p. 1-10, 2009.