



FILMES POLIMÉRICOS DE *KAPPA*-CARRAGENANA REFORÇADOS COM PECTINA DE BAIXO GRAU DE METOXILAÇÃO E CARBONATO DE CÁLCIO PROVENIENTE DA CASCA DE OVO

Vinícius B. Elias¹; Marcos L. Dias¹; Ana Lúcia A. Vendramini²;

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, e-mail: viniciusbolzan@ima.ufrj.br

¹ Universidade Federal do Rio de Janeiro - Instituto de Macromoléculas Professora Eloisa Mano, e-mail: mldias@ima.ufrj.br

² Universidade Federal do Rio de Janeiro - Escola de Química, e-mail: alvendra@eq.ufrj.br

Palavras-Chave: Meio ambiente. Tecnologia. Polímeros.

1 Introdução

Embalagens alimentícias, potes, utensílios domésticos e aparelhos eletrônicos são alguns dos inúmeros itens que além de facilitar a vida da sociedade também possibilitaram o aumento da produção e o consumo de plásticos nas últimas décadas, em especial, a partir de 1960 (MORALES *et al.*, 2021). É relevante ressaltar que a pandemia de COVID-19 ocasionou mudanças permanentes na vida da população, em que se facilitou a maneira de consumir produtos em restaurantes pelos serviços *online* de entrega (*delivery*), por exemplo. Contudo, houve o aumento na geração de lixo plástico (JANAÍRO, 2021).

Nesse panorama, há tanto aspectos positivos quanto negativos atrelados ao avanço e a nova forma de consumir diversos produtos. Como benefício destaca-se o peso, a durabilidade e a resistência das embalagens plásticas, favorecendo o transporte por longas distâncias e a sua usabilidade, visto que são itens que podem ser reaproveitados pelo usuário final em suas atividades cotidianas. Por outro lado, os malefícios desses materiais estão ligados ao elevado tempo para decomposição, ao descarte inadequado e a baixa taxa de reciclagem, o que faz com que seja gerada poluição em diversos ambientes, a destacar o ambiente marinho (PAHLEVI; SUHARTANTO, 2020).

Como alternativa aos materiais plásticos tradicionais encontram-se os desenvolvidos a partir de fontes naturais e sintéticas os quais degradam de forma mais rápida e causam menos danos ao meio ambiente. Assim sendo, devido ao preocupante acúmulo de resíduos plásticos no meio ambiente tem-se buscado alternativas em pesquisas para que haja a redução do uso de recursos provenientes de fontes fósseis (WIEFEK; STEINHORST; BEYERL, 2021). A carragenana e a pectina têm sido estudadas para a produção de filmes poliméricos, devido à biodegradabilidade e o caráter renovável que apresentam (KARIM *et al.*, 2022).

A carragenana, refere-se a uma família de polissacarídeos solúveis em água, das quais destacam-se a *-kappa* (κ), a *-iota* (i) e a *-lambda* (h) carragenana. Dentre os principais tipos, a *kappa*-carragenana (κ -Ca) que é obtida a partir de algas vermelhas apresenta boas propriedades quando aplicadas na produção de filmes poliméricos, por possuir uma distribuição ideal de grupos sulfônicos em sua estrutura o que corrobora para a formação de estruturas helicoidais. Outrossim, a κ -Ca também é utilizada como aditivo e estabilizadora nas indústrias alimentícia, cosmética e farmacêutica (KASSAB *et al.*, 2019).

Já a pectina é um polímero natural obtido a partir de inúmeros fontes, a destacar frutas como maçã e as cítricas laranja, limão e maracujá, e a sua composição é influenciada diretamente pela origem botânica, parte do tecido vegetal, estágio de maturação do fruto e seu método de extração. Ademais, o grau de esterificação (DE) é determinante para a aplicação da pectina, já que a pectina com alto grau de metoxilação (HM) apresenta uma tendência a

gelificar sendo utilizada comercialmente para a produção de geléias e a pectina com baixo grau de metoxilação (LM) é aplicada na produção de filmes poliméricos (MARIÉ *et al.*, 2018).

A pectina e a carragenana por serem obtidas de fontes naturais tendem a apresentar propriedades mecânicas inferiores às dos polímeros extraídos de fontes fósseis. Dessa maneira, para que ocorra melhoria no seu desempenho os filmes poliméricos são reforçados com outros biopolímeros ou com cargas, pois em virtude de sua dimensão há uma melhor interação entre as estruturas químicas (GHANBARI; GHAFURI, 2022).

A casca de ovo é uma fonte natural e rica em cálcio, sendo crucial para a síntese de diversos materiais como calcita, apatita e compósitos contendo compostos de cálcio como carga e é correspondente de 8 a 11% do peso do ovo (KHAN *et al.*, 2019). A superfície da casca do ovo é recoberta por poros em forma de funil, os quais apresentam ductos que agregam as membranas da casca e a cutícula, sendo esses poros preenchidos por fibras de natureza proteica que impedem a proliferação de microrganismos (ORDOÑÉZ, 2005).

O carbonato de cálcio (CaCO_3), extraído posteriormente do tratamento da casca de ovo, é um material com múltiplas funções e aplicabilidades. Como uma destas aplicabilidades, o CaCO_3 pode ser utilizado como carga de reforço para a produção de filmes biodegradáveis (MILBRADT *et al.*, 2015).

Nesta perspectiva, o objetivo deste trabalho foi desenvolver e caracterizar estruturalmente materiais à base de κ -carragenana contendo pectina com baixo grau de metoxilação e cargas de carbonato de cálcio visando a produção de filmes poliméricos biodegradáveis que possam contribuir para redução dos danos ambientais frente aos materiais poliméricos provenientes de fontes fósseis.

2 Materiais e Métodos

2.1 Materiais

Foram utilizados como materiais para a confecção dos filmes poliméricos a κ -Carragenana extraída da alga *Kappaphycus alvarezii* cultivada na vila de Parati-Mirim no estado do Rio de Janeiro, a qual foi realizado tratamento e purificação no Laboratório de Tecnologia de Alimentos da Escola de Química da UFRJ para obtenção do pó. Além disso, foram utilizadas a pectina com baixo grau de metoxilação, do tipo GENU LM-101 AS (CPKelco, Limeira – Brasil), Ácido benzóico ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COOH}$) (Merck, Darmstadt, Alemanha), grau de pureza $\geq 99,5\%$ e massa molar 122.12 g/mol e carbonato de cálcio proveniente de casca de ovo de consumidores de mercado local do Rio de Janeiro - RJ.

2.2 Processo de confecção dos compósitos

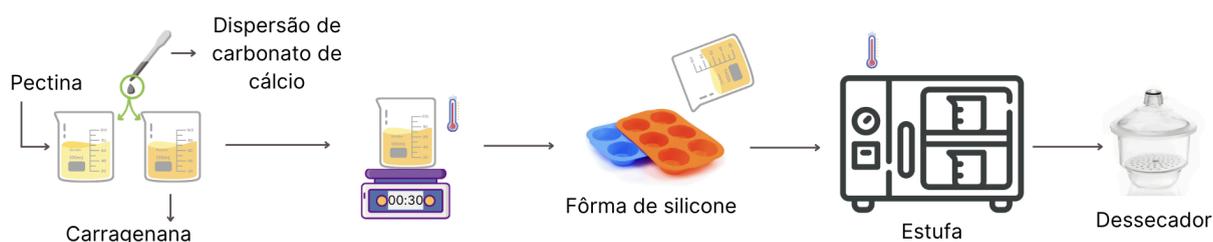
No processo de confecção dos filmes foram preparadas dispersões de carbonato de cálcio e solução de pectina as quais foram adicionadas às soluções contendo κ -carragenana, homogeneizadas sob agitação e temperaturas constantes. Posteriormente, a solução foi vertida em fôrma de silicone disposta em mesa niveladora (método de *casting*) e levada para estufa à temperatura controlada a fim de obter a secagem completa do filme. Após esse processo, os filmes foram removidos das fôrmas e armazenados em um dessecador, com o intuito de evitar a absorção de água. Esquemática da confecção é demonstrada na Figura 1.

Figura 1: Preparo das soluções/dispersão (etapa 1) e confecção dos compósitos (etapa 2)

ETAPA 1: Soluções e dispersão



ETAPA 2: Compósito



Fonte: Elaborado pelo autor (2024)

2.3 Caracterização dos filmes poliméricos

Os filmes obtidos foram caracterizados em relação à espessura, análise colorimétrica, difração de raios-X (DRX), espectroscopia por infravermelho com transformada de Fourier (FTIR), realizada a análise do inchamento por meio do teste de *Swelling* (ASTM D570-98).

3 Resultados e Discussão

3.1 Espessura dos filmes poliméricos

A espessura dos filmes de *kappa*-carragenana contendo pectina e carbonato de cálcio está representada na Tabela 1. Tal qual observado nos trabalhos de Rhim (2004) e Rhim, Wang e Hong (2013), a adição do agente reticulante – casca de ovo – que possui cálcio (Ca^{2+}) em sua composição, auxilia no aumento da espessura dos filmes. Sendo assim, os filmes com 2,0% de carga de casca de ovo apresentaram espessura média maior que as dos filmes com menores concentrações. Além disso, o Ca^{2+} pode dificultar a rotação das cadeias, tanto de pectina, devido à reticulação com os grupos ácido carboxílico, quanto de carragenana, pela interação com grupos sulfato, reduzindo a flexibilidade dos filmes, tornando-os mais rígidos.

Tabela 1: Espessura dos filmes de *kappa*-carragenana com pectina

Casca de Ovo (%)	Média (mm)	Desvio padrão
0	0,01905	0,0064
0,5	0,02858	0,0055
1,0	0,08890	0,0090
1,5	0,13650	0,0105
2,0	0,18730	0,0208

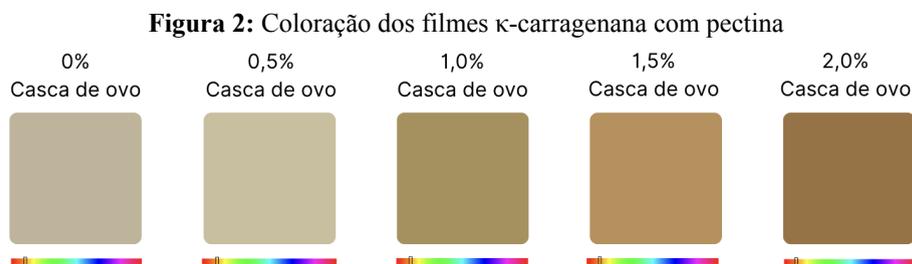
Fonte: Elaboração própria (2021)

3.2 Análise colorimétrica

Para identificação da coloração dos filmes, utilizou-se o software GIMP, o qual fornece valores médios de RGB e seus respectivos desvios-padrão. Posteriormente, os códigos obtidos no GIMP foram transpostos para o software CorelDRAW, para identificação da coloração dos filmes e, por fim, os códigos encontrados foram adicionados ao site

Encycolorpedia para que, dessa forma, fosse possível identificar a coloração exata do material (ALMEIDA *et al.*, 2018).

Observou-se que há modificações na coloração quando a carga de casca de ovo é adicionada à matriz polimérica, como destacado na Figura 2.



Fonte: Elaboração própria (2021)

Com relação a luminosidade (coordenada L^* da análise colorimétrica), verifica-se que os filmes de κ -carragenana com pectina apresentaram uma elevação no valor de L^* , à medida que aumenta a concentração de casca de ovo, sendo os filmes de maior concentração de carga os que possuem uma coloração mais escura (MALACARA, 2011).

O "tom referência" das cores dos filmes também foi identificada pelo site *Encycolorpedia* (2021). Verificou-se que a coloração do material varia entre claro médio de castanho (#C3B499), que apresenta comprimento de onda de 577,2 nm para o filme sem casca de ovo, passando ao tom de castanho (#AE905A), no filme com 1% de casca de ovo, e uma forma de castanho (#9D723D), com comprimento de onda de 582,33 nm, para o filme com 2% de casca de ovo. Os códigos hexadecimais e RGB dos filmes são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2: Código hexadecimal - coloração dos filmes κ -carragenana com pectina

Casca de ovo (%)	Código Hexadecimal	Código RGB
0	C3B499	(195,180,153)
0,5	CCBD9C	(204,189,156)
1,0	AE905A	(174,144,90)
1,5	BB9358	(187,147,88)
2,0	9D723D	(246,223,174)

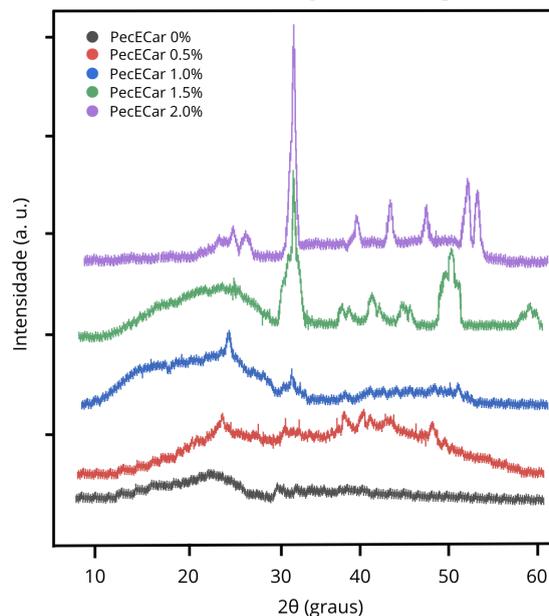
Fonte: Elaboração própria (2021)

3.3 Difração de Raios-X (DRX)

Na Figura 3 são apresentadas as curvas de XRD dos filmes de κ -carragenana contendo pectina, sem e com a adição de casca de ovo. Para os filmes sem a adição de casca de ovo, o perfil da curva de XRD apresenta a presença de ângulo 2θ em $24,8^\circ$, com perfil de material amorfo (GANESAN; RATKE, 2014).

Já para os compósitos em que foram adicionadas as concentrações de 1,0%, 1,5% e 2,0% de casca de ovo, é possível observar a presença de picos intensos no ângulo 2θ de 30° para as proporções de 1,5% e 2,0% e, ângulo 2θ menos intenso para o filme com 1,0% os quais são característicos da presença do carbonato de cálcio na estrutura. Também, para os filmes de 1,5% e 2,0% são observados picos característicos intensos entre os ângulos 2θ de 48° e 50° referentes ao carbonato de cálcio (CHOUDHARY; KOPPALA; SWAMIAPPAN, 2015).

Figura 3: Curvas de DRX dos filmes de κ -carragenana com pectina e carga de casca de ovo



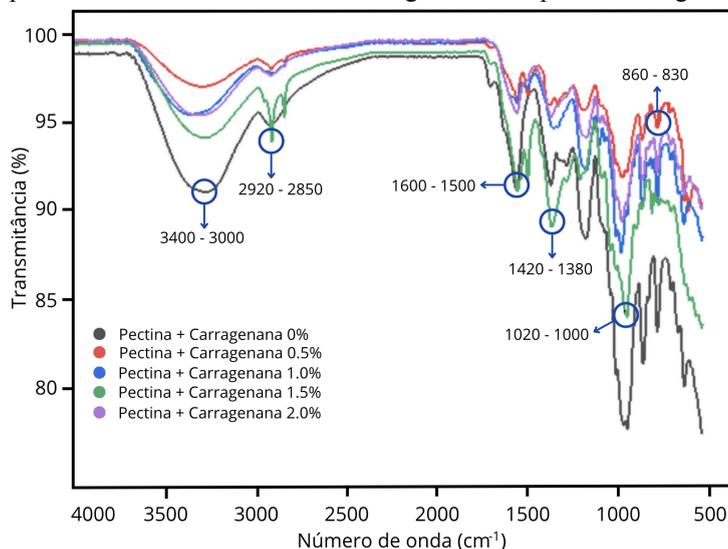
Fonte: Elaboração própria (2021)

3.4 Espectroscopia por Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros de FTIR dos filmes κ -carragenana contendo pectina, sem e com diferentes proporções de casca de ovo (CaCO_3) são representados na Figura 4. As siglas Pectina + Carragenana 0% refere-se à mistura de pectina e κ -carragenana sem a carga de casca de ovo e as demais amostras, as mesmas misturas contendo de 0,5 a 2% de casca de ovo.

Pelo fato de os filmes serem formados pela mistura κ -carragenana com pectina, as bandas características dos dois polímeros são observadas. Nota-se ainda a banda característica de carbonato de cálcio entre 1380 e 1420 cm^{-1} nos compósitos, e que essa banda de absorção se intensifica com o aumento da concentração da carga de casca de ovo (PRADO-FERNÁNDEZ *et al.*, 2003; MISHRA *et al.*, 2007).

Figura 4: Espectro de FTIR dos filmes de κ -carragenana com pectina e carga de casca de ovo



Fonte: Elaboração própria (2021)

3.6 Teste de Swelling

Os resultados de inchamento em água para filmes de κ -carragenana na presença de pectina e carbonato de cálcio são representados na Tabela 3. Verificou-se que, à medida que é aumentada a concentração de casca de ovo, menor é o grau de inchamento. Além disso, os filmes não são dissolvidos completamente, como ocorre para os filmes de κ -carragenana, pelo fato de a pectina sofrer reticulação pelos íons cálcio e atuar como barreira, evitando remoção das moléculas de carragenana (ELLIS *et al.*, 2019).

Tabela 3: Percentagem de inchamento em água de filmes κ -carragenana na presença pectina e carga de casca de ovo

Casca de Ovo (%)	Massa inicial (mg)	Massa final (mg)	Grau de inchamento (%)
0	8,4	-	-
0,50	8,3	60,4	628
1,00	8,9	41,5	366
1,50	8,0	19,4	143
2,00	8,1	26,7	230

Fonte: Elaboração própria (2021)

Conclusões

Em relação aos resultados obtidos, constata-se visualmente que os filmes apresentaram características homogêneas após a evaporação da água das soluções filmogênicas. A adição de diferentes teores de casca de ovo nos polímeros interfere nas características visuais e de manuseio dos filmes, sendo observado na concentração de 0,5% de casca de ovo os melhores aspectos ópticos para os filmes. Além disso, a adição de ácido benzóico é de grande valia, uma vez que ao agir como agente antimicrobiano, impede o desenvolvimento de fungos e aumenta a durabilidade do material.

As análises espectroscópicas (FTIR) mostraram que os compósitos realizam interações com a casca de ovo (CaCO_3), já que para todos os espectros são observados picos na faixa de 1420 cm^{-1} os quais são característicos da estrutura da casca de ovo.

Por meio das análises de difratometria de raios-X, constata-se a presença de picos cristalinos provenientes do carbonato de cálcio que compõem a casca de ovo, sendo mais pronunciada nas concentrações de 1,5% e 2,0%. Não foi observado o desenvolvimento de cristalinidade pela matriz polimérica.

Pela análise colorimétrica, é possível constatar a modificação da coloração dos filmes pela adição da casca de ovo. Os compósitos apresentaram tonalidades variando de um tom de castanho médio (0% de carga) para um tom de castanho escuro (2% de carga). Essas características ópticas devem ser levadas em consideração no estudo de filmes poliméricos, pois a sua coloração influencia na aceitação das embalagens pelos consumidores.

Pelo teste de inchamento (*Swelling*), onde analisou-se a absorção de água dos filmes, observa-se que houve a adição de carga de casca de ovo, tornam-os insolúveis em água e incham no solvente, sendo o grau de inchamento decrescente à medida que aumenta a concentração da carga. Concluiu-se que a carga contendo os íons cálcio é efetiva na reticulação de filmes contendo pectina, mas não funciona como agente reticulante para a κ -carragenana.

Agradecimentos

A CAPES pelo suporte financeiro, ao IMA-UFRJ e Escola de Química-UFRJ.

Referências



ALMEIDA, T. M.; MARANHÃO, F. S.; CARVALHO, F. V.; MIDDEA, A.; ARAUJO, J. R. de; SOUZA JÚNIOR, F. G.. H₂S Sensing Material Based on Cotton Fabrics Modified with Polyaniline. **Macromolecular Symposia**, 381, 1800111, 2018.

CHOUDHARY, R.; KOPPALA, S.; SWAMIAPPAN, S. Bioactivity studies of calcium magnesium silicate prepared from eggshell waste by sol-gel combustion synthesis. **Journal Of Asian Ceramic Societies**, 3, 173-177, 2015.

ELLIS, A. L.; MILLS, T. B.; NORTON, I. T; NORTON-WELCH, A. B. The hydrophobic modification of kappa carrageenan microgel particles for the stabilization of foams. **Journal Of Colloid And Interface Science**, 538, 165-173, 2019.

GANESAN, K.; RATKE, L. Facile preparation of monolithic κ -carrageenan aerogels. **Soft Matter**, 10, 3218, 2014.

GHANBARI, N.; GHAFURI, H. Design and preparation the novel polymeric layered double hydroxide nanocomposite (LDH/Polymer) as an efficient and recyclable adsorbent for the removal of methylene blue dye from water. **Environmental Technology & Innovation**, 26, 102377, 2022.

JANAÍRO, J. I. B. Unsustainable plastic consumption associated with online food delivery services in the new normal. **Cleaner And Responsible Consumption**, 2, 100014, 2021.

KARIM, R.; NAHAR, K.; ZOHORA, F. T.; ISLAM, M. M.; BHUIYAN, R. H.; JAHAN, M. S.; SHAIKH, M. A. A. Pectin from lemon and mango peel: extraction, characterisation and application in biodegradable film. **Carbohydrate Polymer Technologies And Applications**, 4, 100258, 2022.

KASSAB, Z.; AZIZ, F.; HANNACHE, H.; YOUCEF, H. B.; ACHABY, M. E. Improved mechanical properties of κ -carrageenan-based nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals. **International Journal Of Biological Macromolecules**, 123, 1248-1256, 2019.

KHAN, S. R.; JAMIL, S.; RASHID, H.; ALI, S.; KHAN, S. A.; JANJUA, M. R. S. A. Agar and egg shell derived calcium carbonate and calcium hydroxide nanoparticles: synthesis, characterization and applications. : Synthesis, characterization and applications. **Chemical Physics Letters**, 732, 1-11, 2019.

MALACARA, D. Color vision and colorimetry: theory and applications. **Spie Press Book**, 2^a ed., 2011.

MARIĆ, M.; GRASSINO, A. N.; ZHU, Z.; BARBA, F. J.; BRNČIĆ, M.; BRNČIĆ, S. R. An overview of the traditional and innovative approaches for pectin extraction from plant food wastes and by-products: ultrasound-, microwave-, and enzyme-assisted extraction. **Trends In Food Science & Technology**, 76, 28-37, 2018.

MILBRADT, B. G.; MÜLLER, A. L. H.; SILVA, J. S.; LUNARDI, J. R.; MILANI, L. I.; FLORES, E. M. M.; CALLEGARO, M. G. K.; EMANUELLI, T. Casca de ovo como fonte de cálcio para humanos: composição mineral e análise microbiológica. **Ciência Rural**, 45, 560-566, 2015.

MISHRA, R. K.; DATT, M.; PAL, K.; BANTHIA, A. K. Preparation and characterization of amidated pectin based hydrogels for drug delivery system. **Journal Of Materials Science: Materials in Medicine**, 19, 2275-2280, 2007.

MORALES, A.; LABIDI, J.; GULLÓN, P.; ASTRAY, G. Synthesis of advanced biobased green materials from renewable biopolymers. **Current Opinion In Green And Sustainable Chemistry**, 29, 100436, 2021.

ORDOÑÉZ, J. A. Tecnologia de alimentos: alimentos de origem animal. Vol. 2, 1. Ed. Porto Alegre: **Artmed**, 2005.

PAHLEVI, M. R.; SUHARTANTO, D. The integrated model of green loyalty: evidence from eco-friendly plastic products. **Journal Of Cleaner Production**, 257, 120844, 2020.

PRADO-FERNÁNDEZ, J; RODRIGUEZ-VÁZQUEZ, J.A; TOJO, E; ANDRADE, J.M. Quantitation of κ -, ι - and λ -carrageenans by mid-infrared spectroscopy and PLS regression. **Analytica Chimica Acta**, 480, 23-37, mar. 2003.

RHIM, J. W. Physical and mechanical properties of water resistant sodium alginate films. **Food Science And Technology**, 37, p. 323-330, 2004.



63º Congresso Brasileiro de Química
05 a 08 de novembro de 2024
Salvador - BA

RHIM, J.W.; WANG, L.F.; HONG, S.I. Preparation and characterization of agar/silver nanoparticles composite films with antimicrobial activity. **Food Hydrocolloids**, 33, 327-335, 2013.

WIEFEK, J.; STEINHORST, J.; BEYERL, K. Personal and structural factors that influence individual plastic packaging consumption—Results from focus group discussions with German consumers. **Cleaner And Responsible Consumption**, 3, 100022, 2021.