



**ANDERSON JUNIOR DE FREITAS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ISOLADO  
PROTEICO DE SOJA, TANINOS E LIGNINA *KRAFT*  
OBTIDOS PELO MÉTODO DE *CASTING***

**LAVRAS – MG  
2021**

**ANDERSON JUNIOR DE FREITAS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ISOLADO PROTEICO DE SOJA,  
TANINOS E LIGNINA *KRAFT* OBTIDOS PELO MÉTODO DE *CASTING***

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos, Nanocompósitos e Nanomateriais Lignocelulósicos para a obtenção do título de Mestre.

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marali Vilela Dias

Coorientadora

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador

**LAVRAS – MG**

**2021**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca  
Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Freitas, Anderson Junior de.

Desenvolvimento de Filmes Finos de Isolado Proteico de Soja,  
Taninos e Lignina *kraft* obtidos pelo método de *casting*. / Anderson  
Junior de Freitas. - 2021.

81 p.

Orientador(a): Fábio Akira Mori.

Coorientador(a): Marali Vilela Dias, José Manoel Marconcini.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de  
Lavras, 2021.

Bibliografia.

1. Isolado Proteico de Soja. 2. Lignina Kraft. 3. Taninos. I.  
Mori, Fábio Akira. II. Dias, Marali Vilela. III. Marconcini, José  
Manoel. IV. Título.

**ANDERSON JUNIOR DE FREITAS**

**DESENVOLVIMENTO DE FILMES FINOS DE ISOLADO PROTEICO DE SOJA, TANINOS E LIGNINA *KRAFT* OBTIDOS PELO MÉTODO DE *CASTING*.**

**DEVELOPMENT OF FINE FILMS OF SOY PROTEIN ISOLATE, TANNINS AND *KRAFT* LIGNIN OBTAINED BY THE *CASTING* METHOD.**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Compósitos, Nanocompósitos e Nanomateriais Lignocelulósicos para a obtenção do título de Mestre.

Aprovado em 29 de Abril de 2021.

Dr. Fábio Akira Mori – UFLA

Dr. Daniel Assumpção Bertuol – UFSM

Dr<sup>a</sup>. Rosane Michele Duarte Soares – UFRGS

Prof. Dr. Fábio Akira Mori

Orientador

Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marali Vilela Dias

Coorientadora

Prof. Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador

LAVRAS – MG

2021

A minha mãe, Mônica M. P. Freitas, pelo amor em seu pleno significado; à minha querida avó Lourdes D. Freitas, pela força, carinho, amizade e companheirismo; a todos que se fizeram presentes em minha vida (colegas, amigos, vizinhos e familiares), pelos momentos de descontração, pelas histórias compartilhadas e pelo apoio incondicional ao longo desses anos. Cada queda se tornava um incentivo a um novo passo quando vocês estavam por perto, tornaram meus dias mais alegres e os trabalhos menos maçantes.

**DEDICO**

## AGRADECIMENTOS

Agradeço a Deus por me guiar e confiar tarefas na certeza de que seria capaz de realizá-las, me permitindo viver este momento tão especial e sonhado.

A minha mãe, Mônica, pelo exemplo de dedicação, honestidade e imensurável incentivo, por todo seu amor e motivação.

Aos membros que compõem esta banca pela credibilidade, companheirismo, disponibilidade e por ter aceitado o convite.

Aos meus orientadores, Prof. Dr. Fábio Akira Mori, Prof. Dr. José Manoel Marconcini e Prof<sup>a</sup>. Dr<sup>a</sup>. Marali Vieira Dias por toda a sua paciência, disponibilidade, pela confiança e atenção, pelas oportunidades oferecidas e pela excelente orientação e coorientação respectivamente deste projeto.

Ao Laboratório de Embalagens e Encapsulação (LAEMB/UFLA), Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA/EMBRAPA) e o Laboratório de Anatomia da Madeira (LAMAD/UFLA), por me receber de braços abertos. Agradeço pela atenção e tempo disponibilizado por cada um de vocês para me ensinar cada técnica e pela paciência e apoio ao longo de cada dificuldade que surgia.

Ao programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais e Biomateriais, por ter me proporcionado não somente a oportunidade de aprendizado, mas também pelo crescimento pessoal e profissional.

À CAPES pelo apoio financeiro.

Por fim, a todos que contribuíram de alguma forma para realização deste trabalho e torceram pelo seu sucesso.

*"What's the use of doing all this work if we don't get some fun out of this?"*

**Rosalind Franklin**

*"Biochemistry asks how the remarkable properties of living organisms arise from thousands of different biomolecules"*

**Albert L. Lehninger**

## RESUMO

O desenvolvimento de filmes finos biodegradáveis ativos vem ganhado extrema relevância devido ao seu potencial de aplicação em materiais dos setores de embalagens alimentícias e também por questões de sustentabilidade e proteção ambiental. O trabalho tem como objetivo a preparação de bioplásticos sustentáveis de isolado proteico de soja (IPS) incorporados com lignina *kraft* e taninos de barbatimão (*Stryphnodendron adstringens*) para uso como embalagem alimentícia com potencial antioxidante. Os filmes foram preparados aplicando duas técnicas de formação filmogênica (em três pH's distintos de 8.5, 9.5, 10.5) sendo uma de blendas e a outra de compósitos poliméricos, com diferentes concentrações de lignina e taninos na matriz de IPS utilizando o método de *casting*, uma técnica emergente de produção de filmes biopoliméricos. Os filmes foram caracterizados em parâmetros físico-químicos com Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por Refletância (FTIR), Permeabilidade a Vapor d'água (PVA), Ângulo de Contato (ACT), Energia Livre de Superfície (ENS), Molhabilidade (MLB) e Determinação da Atividade Antioxidante (DPPH), mecânicos com os ensaios uniaxiais de Tração e Perfuração, térmicos com as análises de Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e no parâmetro morfológico utilizando Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), no intuito de averiguar a homogeneização das amostras e se grau de adição dos reforços interferem em suas propriedades. Os resultados demonstraram que a metodologia utilizada na formação dos compósitos apresentaram os melhores resultados nas caracterizações de MEV, ACT, DPPH e PVA. Nos ensaios mecânicos os compósitos apresentaram destaque significativo, comparados ao filme controle e ao tratamento de blendas, resultando na diminuição gradativa do módulo de elasticidade e resistência à tração enquanto aumentou o alongamento na ruptura. No teste de ENS os filmes de compósitos apresentaram um maior grau de hidrofobicidade quando comparados com os filmes de blendas e controle respectivamente. Entretanto quando comparados os ensaios térmicos e químicos (DSC, FTIR, TGA) os mesmos não obtiveram evidências de diferenças significativas entre as amostras. Ressaltando ainda que os diferentes pH's não influenciaram consideravelmente nas forças de interação do meio, mas proporciona melhores resultados no potencial mais próximos do básico. Os resultados deste trabalho evidenciaram o potencial do método de *casting* para a produção de biopolímeros de IPS incorporados com taninos e lignina *kraft*, levando, portanto, ao desenvolvimento de materiais multifuncionais uma alternativa para embalagens alimentícias sustentáveis.

Palavras-chave: *Casting*, Lignina *kraft*, Isolado proteico de soja, Taninos.



## ABSTRACT

The development of active biodegradable thin films has gained extreme relevance due to its potential for application in materials from the food packaging sectors and also due to issues of sustainability and environmental protection. The work aims to prepare sustainable bioplastics from soy protein isolate (SPI) incorporated with kraft lignin and barbatimão tannins (*Stryphnodendron adstringens*) for use as food packaging with antioxidant potential. The films were prepared by applying two techniques of film-forming (at three different pH's of 8.5, 9.5, 10.5), one of blends and the other of polymeric composites, with different concentrations of lignin and tannins in the IPS matrix using the casting method, an emerging technique for producing biopolymeric films. The films were characterized in physical-chemical parameters with Fourier Transform Infrared Spectroscopy by Reflectance (FTIR), Water Vapor Permeability (PVA), Contact Angle (CTA), Free Surface Energy (SEN), Wettability (WTB) and Determination of Antioxidant Activity (DPPH), mechanical with uniaxial Traction and Drilling tests, thermal with Thermogravimetric (TGA), Differential Scanning Calorimetry (DSC) and in the morphological parameter using Scanning Electron Microscopy (SEM), in order to ascertain the homogenization of the samples and whether the degree of reinforcement addition interferes with their properties. The results showed that the methodology used in the formation of composites presented the best results in the characterizations of SEM, CTA, DPPH and PVA. In mechanical tests the composites showed significant prominence, compared to the control film and the treatment of blends, resulting in a gradual decrease in the elasticity module and tensile strength while increasing the elongation at break. In the ENS test, composite films showed a higher degree of hydrophobicity when compared to blends and control films, respectively. However, when comparing the thermal and chemical tests (DSC, FTIR, TGA) they did not obtain evidence of significant differences between the samples. Also emphasizing that the different pH's did not considerably influence the interaction forces of the medium, but it provides better results in the potential closer to the basics. The results of this work showed the potential of the casting method for the production of SPI biopolymers incorporated with tannins and kraft lignin, leading, therefore, to the development of multifunctional materials an alternative for sustainable food packaging.

**Key words:** *Casting*, Lignin kraft, Soy protein isolate, Tannins.

## LISTA DE FIGURAS

### PRIMEIRA PARTE

Figura 01: Capacidade de produção global de bioplásticos em 2020 .....	18
Figura 02: Capacidade de produção global de bioplásticos em 2016 e 2020.....	19
Figura 03: Capacidade de produção global de bioplásticos .....	20
Figura 04: Fluxograma da produção do IPS (Isolado Proteico de Soja) e geração dos resíduos .....	25
Figura 05: Cadeia de separação da biomassa lignocelulósica.....	29
Figura 06: Estrutura molecular da lignina e seus principais monômeros .....	30
Figura 07: As três unidades monoméricas de fenilpropano, álcool coniferílico (G), álcool p-hidroxifenílico (H) e álcool sinapílico (S) .....	31
Figura 08: Principais ligações que estabilizam a estrutura da molécula de lignina .....	32
Figura 09: Principais vantagens de se trabalhar com a lignina .....	33
Figura 10: Principais processos de extração de lignina na indústria .....	34
Figura 11: Processo de obtenção da lignina kraft através do processo industrial .....	35
Figura 12: Principal estrutura dos taninos .....	38
Figura 13: Metodologia Casting .....	40

### SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Figura Resumo.....	56
Figura 01: Micrografias de Fratura dos filmes no aumento de 1000x.....	63
Figura 02: Espectros de FTIR dos filmes em suas diferentes metodologias.....	64
Figura 03: Gráfico correspondente a Atividade Antioxidante de DPPH nas amostras.....	74

## LISTA DE TABELAS

### PRIMEIRA PARTE

Tabela 01: Maneiras de utilizar o isolado proteico de soja como resíduo industriais.....	26
Tabela 02: Prospecção da indústria para produção/mercado de lignina .....	37

### SEGUNDA PARTE - ARTIGO

Tabela 01: Análises Termogravimétricas (TGA e DSC).....	66
Tabela 02: Análise de Ângulo de Contato, Molhabilidade, Análise de Energia Livre de Superfície e Hidrofobicidade.....	68
Tabela 03: Propriedades mecânicas, Permeabilidade a Vapor d'água e Avaliação da Atividade Antioxidante.....	69

**LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS**

ABRELPE	Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais
ACT	Ângulo de Contato
ASTM	American Society for Testing and Materials
DPPH	Determinação da Atividade Antioxidante
DSC	Calorimetria Diferencial de Varredura
ENS	Energia de Superfície
FTIR	Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier por refletância
IPS	Isolado Proteico de Soja
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
MLB	Molhabilidade
PVA	Permeabilidade a Vapor d'água
TGA	Análise Termogravimétrica
Tg	Temperatura de Transição Vítrea
RSU	Resíduos Sólidos Urbanos

## SUMÁRIO

<b>PRIMEIRA PARTE</b> .....	<b>14</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>15</b>
<b>2 REFERENCIAL TEÓRICO</b> .....	<b>16</b>
<b>2.1 Cenário e mercado da produção mundial de plásticos/bioplásticos</b> .....	<b>16</b>
<b>2.2 Polímeros biodegradáveis e sustentáveis</b> .....	<b>20</b>
<b>2.3 Filmes Poliméricos e Biopoliméricos: Definição e propriedades</b> .....	<b>21</b>
<b>2.3.1 Compósitos poliméricos versus blendas poliméricas</b> .....	<b>22</b>
<b>2.4 Isolado Proteico de Soja - IPS: Composição e suas propriedades</b> .....	<b>24</b>
<b>2.4.1 Aditivos poliméricos e seu potencial econômico</b> .....	<b>27</b>
<b>2.5 Lignina: Composição e suas propriedades</b> .....	<b>28</b>
<b>2.5.1 Lignina Kraft: Composição, propriedades e potencial econômico</b> .....	<b>34</b>
<b>2.6 Taninos: Composição e Propriedades</b> .....	<b>37</b>
<b>2.7 Filmes finos, metodologia <i>casting</i> e embalagens multifuncionais</b> .....	<b>39</b>
<b>3 CONSIDERAÇÕES GERAIS</b> .....	<b>41</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>42</b>
<b>SEGUNDA PARTE – ARTIGO 01</b> .....	<b>53</b>
<b>ARTIGO 1 – Blendas e compósitos à base de isolado proteico de soja (IPS) contendo lignina kraft e taninos obtidos por casting</b> .....	<b>54</b>

**PRIMEIRA PARTE**

## 1 INTRODUÇÃO

Inovação é a exploração de novas ideias com sucesso, seja pelo produto e/ou processo, remetendo um efeito possivelmente esperado de baixo custo do processamento, aumento de faturamento, acesso a novos mercados, aumento das margens de lucros, entre outros benefícios (ABGI, 2020). Pensando nessa demanda de “produtos inovadores” podemos destacar os biopolímeros ou polímeros biodegradáveis, por exemplo, o IPS de soja (Isolado Proteico de Soja), e as macromoléculas lignina obtida do método *Kraft* e taninos respectivamente.

O IPS de soja vem ganhando destaque devido ao seu potencial de aplicação em diversos setores industriais, devido sua capacidade de gerar produtos/bioproductos que favorecem o campo sustentável e que contribuem para a proteção ambiental. Este insumo apresenta vantagens pertinentes a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e por ser obtido a partir de fontes renováveis como, por exemplo, os polissacarídeos de leite de soja (ARFAT *et al.*, 2014; MÜLLER; LAURINDO; YAMASHITA, 2011; ORTEGA-TORO *et al.*, 2014). O IPS consiste em uma crescente e promissora classe de materiais que atraem cada vez mais atenção de pesquisadores ao redor do mundo, por se tratarem de uma alternativa sustentável aos tradicionais plásticos ou polímeros derivados do petróleo (DUFRESNE; CASTAÑO, 2017).

Não obstante, o aumento no interesse em moléculas ou macromoléculas como a lignina vem crescendo, devido as suas propriedades de biodegradabilidade, origem renovável, excedente residual na indústria, disponibilidade de mercado e seu baixo custo. Porém sua aplicação comercial é extremamente limitada, pois este material apresenta propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas bem inferiores a dos polímeros provenientes de fontes fósseis (CAZÓN *et al.*, 2017; GOPI *et al.*, 2019). Apesar dos enormes potenciais, os materiais que empregam as tecnologias de lignina em suas composições ainda não foram totalmente desenvolvidos, principalmente os bioproductos à base dessa biomolécula. Em especial os produtos advindos da lignina residual do processo *kraft* (devido ao aumento da produção de celulose), necessitam de pesquisas de utilização da biomolécula em materiais de maior valor agregado em escala industrial (SATTLER *et al.*, 2019).

Aditivos em filmes biopoliméricos possuem diversas funções, podendo potencializar seus efeitos e suas vantagens no produto oriundo da combinação proposta de IPS e lignina *kraft*, entre eles temos os compostos tânicos (taninos), que apresentam grande aplicação e vasto interesse industrial. Sendo ele de baixo custo, fácil obtenção e alta disponibilidade na natureza (GUPTA *et al.*, 2020; RAJHA *et al.*, 2019). Essa biomolécula obtida do *Stryphnodendron adstringens*, possui uma vantagem ainda maior devido a ser um espécie que apresenta um alto teor de taninos em suas cascas, com potencial de uso em inúmeros produtos, proveniente de

manejo de cascas, sem a derrubada das árvores, valorização das espécies do bioma cerrado (OLIVEIRA *et al.*, 2018).

Dessa forma, numa visão geral, várias estratégias para promover melhorias nas propriedades desses filmes poliméricos biodegradáveis vem sendo adotadas, viabilizando estudos para a aplicação comercial (ALI, 2019; IMRE; PUKÁNSZKY, 2013P). Uma dessas benfeitorias consiste na formação de filmes finos provenientes de técnicas de confecção como as blendas poliméricas e/ou compósitos poliméricos, a partir das misturas físicas de aditivos poliméricos/biopoliméricos (junção de dois ou mais biomoléculas, como os taninos, a lignina e o IPS), superando as barreiras físico-químicas da matéria, como a busca por maiores propriedades antioxidantes, aromatizantes, antimicrobianas, absorvedoras de oxigênio, solubilidade e aplicabilidade comercial (ZHONG *et al.*, 2020).

Simultaneamente às pesquisas envolvendo desenvolvimento de biopolímeros vem examinando a funcionalização desses materiais, para que possam desempenhar o papel de embalagens multifuncionais, como indicadores bioquímicos e físico-químicos, cada vez mais explorada na área de tecnologia de embalagens (AJWANI-RAMCHANDANI *et al.*, 2021; CORADI *et al.*, 2020; SU *et al.*, 2021). Entre os diversos compostos antimicrobianos/antioxidantes utilizados para produção de embalagens consideradas multifuncionais (ativas e inteligentes), a lignina e os taninos apresentam excelentes ações de detecção e alterações de características físico-químicas do microsistema, mesmo quando incorporados em baixas concentrações, o que não altera a composição química dos alimentos (REHMAN *et al.*, 2020; VILAS; MAURICIO-IGLESIAS; GARCÍA, 2020).

Deste modo, o objetivo deste projeto foi realizar o desenvolvimento de filmes finos provenientes do biopolímero isolado proteico de soja - IPS e aditivos biomoleculares lignina *kraft* e taninos. Na espera de filmes multifuncionais como baixa permeabilidade ao vapor de água, baixa molhabilidade e alta energia de superfície, e principalmente alta atividade antioxidante do material desenvolvido.

## **2 REFERENCIAL TEÓRICO**

### **2.1 Cenário e mercado da produção mundial de plásticos/bioplásticos**

Nas últimas décadas, a crescente preocupação mundial com a redução na quantidade de materiais plásticos oriundos de fontes não biodegradáveis descartadas no ecossistema vem incentivando o desenvolvimento de materiais/biomateriais considerados ecológicos, ou seja, advindos da “química verde” (COMĂNIȚĂ *et al.*, 2016; SHARMA; JAIN, 2020; THAKUR *et*



*al.*, 2018). Os plásticos convencionais obtidos e fabricados a partir de fontes fósseis, como o petróleo, possuem um elevado período de degradação no meio ambiente como a alta resistência a radiação UV, baixa taxa de oxidação a longo prazo, resistência ao clima e impedimento de ação microbiológica direta (EL-MALEK *et al.*, 2020).

Essa combinação de fatores negativos leva a uma quebra crucial da chamada “Economia Ciclobaseada”, também conhecida por economia circular (BUCKNALL, 2020), aumentando drasticamente problemas ambientais, tais como, degradação visual de paisagens urbanas, poluição dos solos, contaminação de corpos hídricos e a culminação do fenômeno denominado bioacumulação (ALIMBA; FAGGIO, 2019; CHAI *et al.*, 2020; MAMMO *et al.*, 2020; WU, M. *et al.*, 2020).

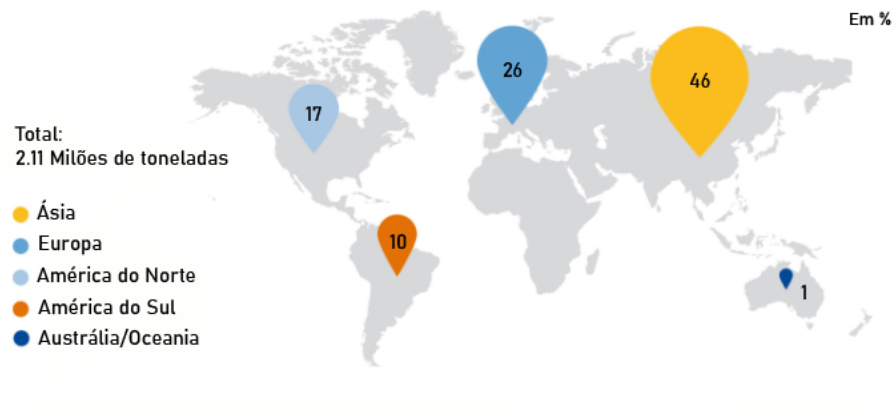
No Brasil, em virtude do desenvolvimento industrial e crescimento desordenado da população, a bioacumulação tem se acentuado cada vez mais significativamente. Dados estatísticos exibem que são despejadas aproximadamente 79,6 milhões de toneladas de resíduos sólidos urbanos (RSU) no meio ambiente no ano de 2020, sendo desse total 13,35 milhões de toneladas de materiais plásticos não biodegradáveis, totalizando um percentual de 16,8% de RSU no país (ABRELPE, 2020).

Os bioplásticos abrangem uma grande classe de materiais/biomateriais com propriedades e aplicações distintas dos de origem não renovável. De acordo com a *European Bioplastics* (2020), um material plástico é considerado um bioplástico se for “bio-baseado”, biodegradável ou apresentar ambas as propriedades. O termo "bio-baseado" significa que o material plástico ou produto é totalmente ou parcialmente derivado da biomassa proveniente de fontes como o milho, cana-de-açúcar ou lignocelulósicos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020).

Segundo dados da *European Bioplastics* (2020), a capacidade de produção de bioplásticos em 2020 foi de aproximadamente 2,11 milhões de toneladas e estimasse para 2025 aproximadamente 2,87 milhões de toneladas (Figura 1).

Figura 1 - Capacidade de produção global de bioplásticos em 2020.

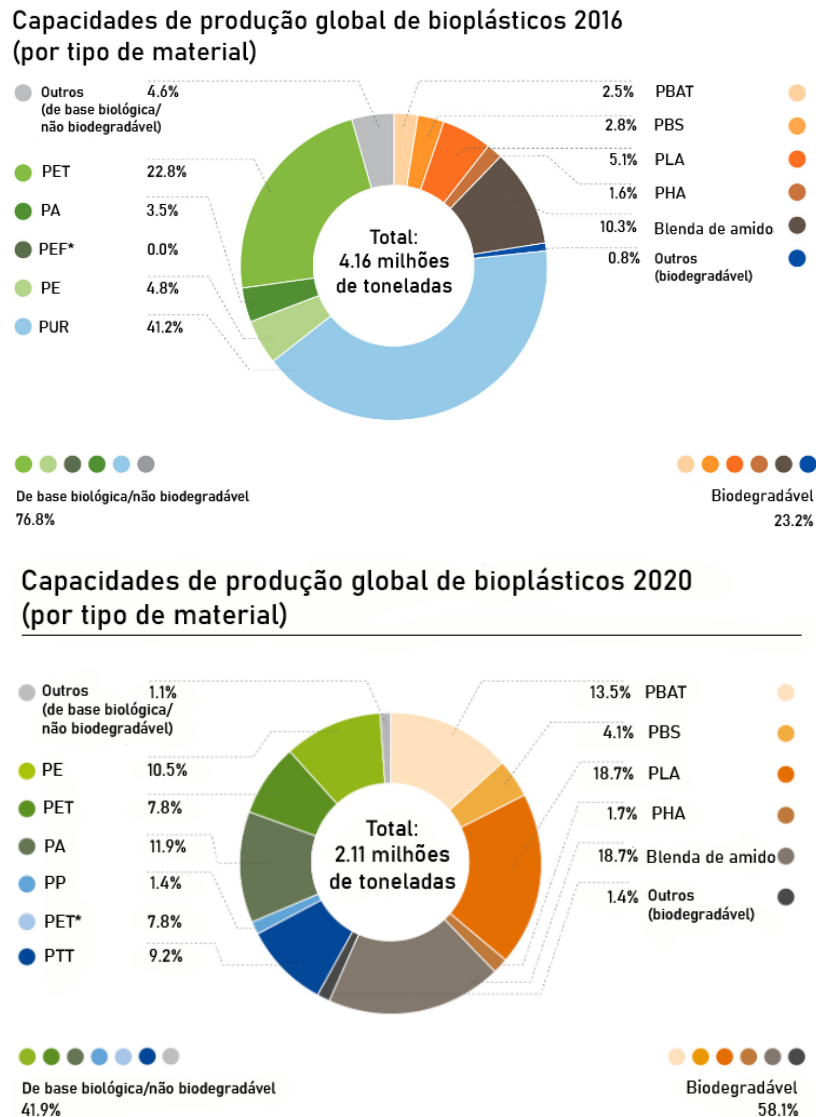
**Capacidades de produção global de bioplásticos 2020 (Por região)**



Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2020)

Biopolímeros novos e inovadores, como PLA (ácido polilático), PBAT (polibutilenoadipato-tereftalato) e PHAs (polihidroxialcanoatos) assumiram as altas taxas de crescimento, juntamente com as blendas poliméricas no ano de 2020 (Figura 2). Assim, o mercado após anos de competição se desconfigurou (quando comparado parcialmente ao mercado em 2016), pois no cenário de produção de bioplásticos biodegradáveis no ano de 2020 somou 58,1%, ultrapassando assim o setor de bioplásticos não biodegradáveis, que somou 41,9% (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020).

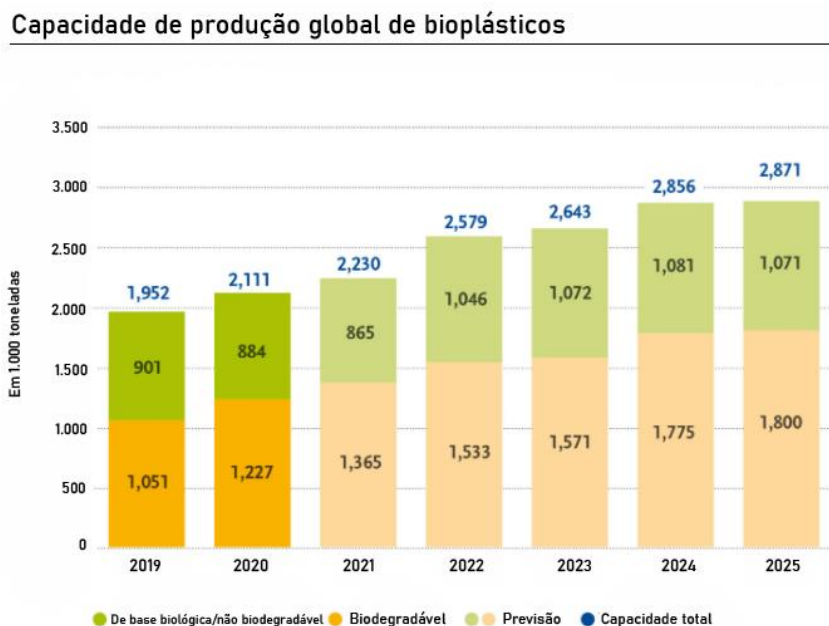
Figura 2 - Capacidade de produção global de bioplásticos em 2016 e 2020.



Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2020)

No que diz respeito a sua perspectiva de crescimento e empregabilidade, os setores de embalagens flexíveis e embalagens rígidas saem na frente, mas a esfera de consumo de eletrônicos, automotivo, agricultura/horticultura, brinquedos, têxteis e diversos outros segmentos (EUROPEAN BIOPLASTICS, 2020) se destacam com a alta demanda de mercado nas últimas décadas, gerando ainda mais uma tendência ao crescimento nos próximos anos (Figura 3).

Figura 3 - Capacidade de produção global de bioplásticos.



Fonte: EUROPEAN BIOPLASTICS (2020)

## 2.2 Polímeros biodegradáveis e sustentáveis

De acordo com a *American Society Standad Testing and Materials* - ASTM – D883-00, a norma padroniza as terminologias relativas aos plásticos, bioplásticos, polímero degradável como “um plástico projetado a submeter-se a mudanças significativas em sua estrutura química sob circunstâncias ambientais específicas tendo por resultado perda de algumas propriedades”. Similarmente, plástico biodegradável “é um plástico degradável em que a degradação resulta da ação de microrganismos naturais tais como fungos, bactérias e algas” (AMOBONYE *et al.*, 2020; FOLINO *et al.*, 2020).

Os polímeros biodegradáveis podem ser classificados de acordo com a sua fonte: polímeros diretamente extraídos ou removidos de biomassa, por exemplo, polissacarídeos, proteínas, polipeptídeos e polinucleotídeos; polímeros produzidos por meio de sínteses químicas usando monômeros de origem natural ou misturas de monômeros obtidos de biomassa e petróleo; e os biopolímeros produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas, tais como polihidroxibutirato (PHB), celulose, lignina, entre outros (LIU, C.; HONG; PAN, 2020; WANG, K. *et al.*, 2020). O interesse em biopolímeros tem crescido muito nos últimos anos e várias pesquisas relacionadas a esse assunto vem sendo desenvolvida. Existem vários materiais já descritos na literatura que podem ser produzidos, pelo menos em

parte, a partir de matérias-primas renováveis, biodegradáveis, ou parcialmente biodegradáveis (LIU, C.; HONG; PAN, 2020; WANG, K. *et al.*, 2020).

Desse modo, alguns polímeros biodegradáveis ganharam destaque e estudos, tais como polímeros de amido, polilactatos (PLA), polihidroxicanoatos (PHAs), poliésteres alifáticos aromáticos (PAA) e o nylon (BASSYOUNI; JAVAID; UL HASAN, 2017). Visando a necessidade em substituir os materiais poliméricos convencionais por materiais que sejam mais compatíveis com a preservação ambiental e desenvolvimento sustentável, os polímeros biodegradáveis são uma alternativa importante, principalmente aqueles desenvolvidos a partir de recursos renováveis, garantindo a eficiência do setor sustentável (NIERO; KALBAR, 2019).

### **2.3 Filmes Poliméricos e Biopoliméricos: Definição e propriedades**

Definem-se polímeros segundo a *International Union of Pure and Applied Chemistry* (IUPAC) sendo “material orgânico ou inorgânico, natural ou sintético, de alto peso molecular, formados por muitas macromoléculas, sendo que cada uma destas macromoléculas deve possuir uma estrutura interna onde há a repetição de pequenas unidades chamadas meros (unidades de repetição); o termo polímeros vem de: poli = muitas e meros = partes, unidades de repetição; o termo polímero é massivo, sendo utilizado para designar o material cuja composição é baseada em um conjunto de cadeias poliméricas, e cada uma das muitas cadeias poliméricas que formam o polímero é uma macromolécula formada por união de moléculas simples ligadas por covalência” (BUCK ; S. RONDININI-CAVALLARI; GROOT; KIM, 1998).

Essa repetição de subunidades são oriundas de unidades estruturais menores (os meros), onde ocorre a reação de polimerização, onde as subunidades moleculares que ao se ligarem formam os polímeros (moléculas de baixa massa molecular) as quais, a partir das reações vêm a gerar macromoléculas poliméricas. A junção de cadeias poliméricas podem gerar diversos produtos e formas, mas neste contexto, o estudo será restringido aos filmes poliméricos (JONES, R. G.; KAHOVEC, J.; STEPTO, R.; WILKS, 2018; MNGOMEZULU *et al.*, 2014).

Os filmes poliméricos/biopoliméricos (FP) são grandes conjuntos de estruturas fundidas em um estado laminar, proporcionando sua maleabilidade e aderência em diversos produtos. Podendo conferir proteção, sem alterações significativas no odor, cor e sabor dos filmes aos produto/bioproductos onde são empregados (ROY *et al.*, 2019). Os FP's possuem como uma de suas características a sustentabilidade, favorecendo o meio ambiente, visto que, contribuem para a “economia ciclo-biobaseada”, na qual propicia menor emissão de poluentes a atmosfera,

solo e setores aquáticos, onde infelizmente os rejeitos do setor de filmes (de origem fóssil) tendem a serem descartados e/ou decompostos de forma muito mais lenta, o que seria a forma incorreta do seu destino final (NIERO; KALBAR, 2019).

As propriedades dos polímeros/biopolímeros são a alta resistência mecânica, estabilidade a permeabilidade ao vapor d'água, molhabilidade do produto contido, boa conformação, ótima usinabilidade e estabilidade dimensional, boa resistência química, resistência ao desgaste, versatilidade de forma e tamanho, aplicações em variadas temperaturas (podendo ser usado permanentemente entre 100°C e 150°C) e a possibilidade de produzir peças com acabamento em pintura metalizada como a acrilonitrila butadieno estireno – ABS (AL-SAIDI; HUSSEIN; HASHIM, 2021; ISLAM *et al.*, 2022; KAMEDA; YOHEI, 2021; SENTHIL KUMAR; PATCHIYAPPAN; SENTHIL KUMAR, 2022).

### **2.3.1 Compósitos poliméricos *versus* blendas poliméricas**

As combinações de polímeros ou biopolímeros são de considerável interesse científico e comercial para alterar as propriedades do material/biomaterial puro. As propriedades de um sistema de polímeros e biopolímeros podem ser melhoradas por modificações químicas ou por novas arquiteturas poliméricas, ainda mais se adicionados aditivos macromoleculares, gerando novas metodologias, como as blendas e os compósitos, que são técnicas eficazes e econômicas com melhores propriedades que o biopolímero puro (LOGOTHETIDIS, 2018).

As blendas são obtidas através misturas mecânicas de diferentes moléculas e, na maioria dos casos, não há reação química entre eles, sendo que são preparados para obter um material com um equilíbrio de desempenho mais estável que os polímeros/biopolímeros puros, quando utilizados separadamente (AKSIT *et al.*, 2020; MARKOVIC; VISAKH, 2017). A mistura de polímeros resulta em baixo custo, e excelentes propriedades e benefícios podem ser obtidos em misturas que possuam compatibilidade química ou física (AKSIT *et al.*, 2020; MARKOVIC; VISAKH, 2017). Dois ou mais tipos de moléculas de polímeros/biopolímeros podem ser combinadas de muitas maneiras para produzir materiais interessantes, exemplos dos quais são misturas de polímeros, copolímeros de enxerto e copolímeros de bloco (AKSIT *et al.*, 2020; JANJUA *et al.*, 2021).

A mistura de polímeros/biopolímeros provou ser uma maneira economicamente viável e versátil de controlar o desempenho de materiais poliméricos com polímeros prontamente disponíveis. As misturas de polímeros/biopolímeros têm uma grande influência na estabilidade

térmica dos biopolímeros/polímeros individuais (ALMARASHI; ABDEL-KADER, 2020; CHAN; PHANG; YOON, 2020; HASAN et al., 2020). No entanto, o grande desafio do desenvolvimento de blendas poliméricas está relacionado à imiscibilidade termodinâmica da maioria dos polímeros ou biopolímeros. Devido à sua utilidade e simplicidade, a mistura é um método viável para melhorar as propriedades dos produtos finais (OOI et al., 2021).

Em outra visão, os materiais compósitos são aqueles formados pela combinação de dois ou mais materiais, insolúveis entre si, de acordo com a norma ASTM D3878 (2016), em que a combinação desses materiais origina um material útil para a esfera da engenharia, o qual possui propriedades diferentes das encontradas nos constituintes separadamente. Contudo, simplesmente definir os materiais compósitos como uma mescla de dois (ou mais) constituintes ou fases, pode ser insuficiente.

De acordo com estudos, (WANG, Q. *et al.*, 2019) são necessários outros critérios para se definir satisfatoriamente um material compósito ou biocompósito. São eles:

I- os constituintes devem estar presentes em uma proporção razoável, de no mínimo 5%, quando comparado a matriz;

II- eles devem compor fases físico-químicas distintas (essas fases podem ser distinguidas, geralmente, microscopicamente);

III- as propriedades do compósito são notavelmente diferentes das propriedades dos constituintes isoladamente (SOHNI *et al.*, 2019).

O compósito/biocompósito é um material considerado anisotrópico, quando suas propriedades analisadas em um determinado ponto variam de acordo com a direção de análise ou dependem da orientação do sistema de referência. Esse conjunto de propriedades de um material (ao longo de alguma direção forem às mesmas de uma direção simetricamente oposta em relação a um plano), é definido como o plano de simetria do material (LEE; BARLAT, 2014). Uma classificação de extrema relevância para os materiais compósitos são os materiais ortotrópicos, ou seja, materiais que possuem ao menos três planos de simetria perpendiculares entre si. A interseção entre esses planos define três eixos perpendiculares entre si, que são chamados eixos principais de simetria do material ou, simplesmente, eixos principais do material (DUFRESNE; CASTAÑO, 2017; NGUYEN *et al.*, 2017).

Na composição dos materiais compósitos/biocompósitos é de extrema importância ressaltar que as fases constituintes são agregadas a partir de uma interface, e que as mesmas são, em geral, especificadas como: matriz e reforço ou aditivos. A matriz é o constituinte contínuo, eventualmente presente em maior quantidade. A fase de reforço/aditivo, dispersa na matriz, atua de uma forma geral, aprimorando as propriedades mecânicas e físico-químicas da matriz. Pelo menos uma das dimensões do reforço é pequena, de ordem inferior a 500 µm e, muitas vezes, da ordem de 1 µm. Os aditivos são usualmente descritos sob as formas de fibras (compósitos/biocompósitos fibrosos) ou partículas ou substâncias (compósitos/biocompósitos particulados e substanciais) (WU, Y. *et al.*, 2018).

Por fim, pode-se destacar que os materiais compósitos/biocompósitos possuem significativas vantagens à indústrias relacionadas com este material e tem presenciado um rápido crescimento nos últimos anos, quando comparados aos materiais ditos convencionais, combinando baixa densidade com elevado desempenho mecânico, especialmente em termos de resistência, rigidez e propriedades químicas de interação com a matéria (DONG, 2018).

As blendas e compósitos poliméricos/biopoliméricos se tornaram uma prática comercial próspera para o mercado de diversos setores, como o de embalagens (JANJUA *et al.*, 2021). Materiais multifásicos podem ser produzidos com excelentes propriedades físicas a baixo custo; entretanto, eles devem ter melhores propriedades morfológicas, viscoelásticas e mecânicas (BENNETT; LUSCHER, 2019; FAN *et al.*, 2020; LI, C. *et al.*, 2020).

Portanto, o uso de blendas e compósitos poliméricos/biopoliméricos em materiais apresenta vantagens em relação ao desenvolvimento de um material/biomaterial completamente novo (BOUBEKEUR; BELHANECHÉ-BENSEMRA; MASSARDIER, 2020). Visando melhorar o desenvolvimento de produtos e as suas caracterizações, levando em conta as necessidades de alto desempenho nos materiais provenientes do processo de produção de ambas as técnicas (NYAMWEYA, 2021; UTRACKI; WILKIE, 2014; YUAN *et al.*, 2019).

#### **2.4 Isolado Proteico de Soja - IPS: Composição e suas propriedades**

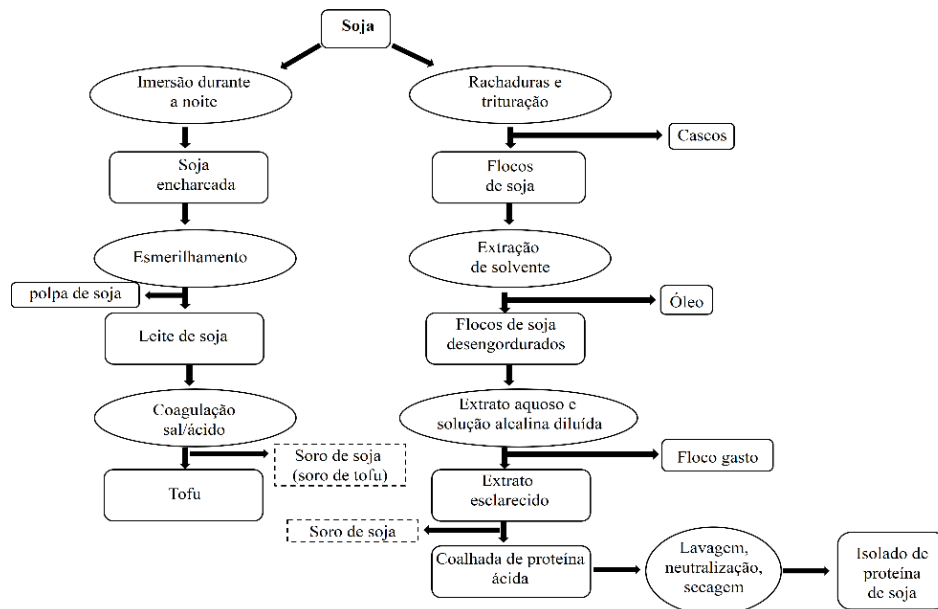
A soja é um modelo relevante de leguminosas que possui uma grande fonte de proteínas e tem sido usada por um longo período em países asiáticos (BENEDETTI *et al.*, 2016). Como possui um excelente valor nutricional e enormes benefícios associados à saúde, o consumo de produtos à base de soja tem aumentado no mundo todo. Um estudo (XIAO *et al.*, 2017), aponta que os produtos à base de soja contêm uma pluralidade de compostos fitoquímicos/bioativos,



como saponinas, isoflavonas, fitoesteróis e alguns peptídeos (WU, H. *et al.*, 2017); Existe uma diversidade de produtos à base de soja no atual mercado mundial e eles podem ser agrupados em duas classes principais: produtos fermentados (por exemplo, tempeh, natto, missô, molho de soja, entre outros) e não fermentados (por exemplo, leite de soja e tofu) (CHUA; LIU, 2019a).

Dois vertentes laterais mais comumente geradas na indústria de alimentos de soja, são elas denominadas o soro de soja e o “okara” (polpa ou extrato de soja). O soro de soja é amplamente gerado a partir da produção de leite de soja e conseqüentemente é um insumo da cadeia de produção de tofu (SINGH; BANERJEE, 2018).

Figura 4 - Fluxograma da produção do IPS (Isolado Proteico de Soja) e geração dos resíduos.



Fonte: CHUA; LIU (2019a)

Pesquisadores (VONG; LIU, 2016) argumentam que existem várias formulações que exploram o uso do isolado do soro de leite como ingredientes alimentares e de altos valores nutricionais. O isolado proteico de soja como produção de novos compostos por procedimentos enzimáticos ou de fermentação, isolamento de compostos, emulsificantes, produção funcional de bebidas e produção de biocombustíveis, mostrado na Tabela 01 abaixo (CHUA; LIU, 2019).

Tabela 01 - Maneiras de utilizar o isolado proteico de soja como resíduo industriais.

Métodos Físicos	Métodos Microbiológicos/ Enzimáticos
Recuperação de íons	Produção de coagulantes de tofu
Recuperação de proteínas	Produção de prebióticos
Recuperação de isoflavonas	Produção de hidrogênio
Recuperação d crioprotetores	Processo de biocementação
Concentração de soro de leite	Propagação de culturas não alimentares
Produção de emulsificantes	Produção de ácido cítrico
	Cultivo de probióticos/bactérias do ácido láctico
	Produção de nisina
	Produção de peptídeos
	Produção de proteínas fúngicas de micélio
	Produção de endo-polissacarídeos a partir de fungos
	Produção de biodiesel a partir de fungos
	Bebidas fermentadas

Fonte: CHUA; LIU (2019a)

Um dos problemas enfrentados pelo subproduto conhecido como IPS é sua alta quantidade de nutrientes que por consequência necessita de um exacerbado teor de água para diluição do insumo. Com isso, se faz preciso um tratamento adicional antes de ser descartado no esgoto e precisando de cuidados no setor de tratamento de águas residuais, processo esse oneroso e acaba sendo repassado para o mercado e ao consumidor (BELÉN *et al.*, 2013; LI, R. *et al.*, 2014). Sendo assim, estudos com esse subproduto se faz válido para reduzir a quantidade de IPS descartado, afim de reduzir as taxas de DBO (Demanda Bioquímica de Oxigênio) e de DQO (Demanda Química de Oxigênio) desse rejeito antes de ser lançado em águas residuárias.

Devido à falta de tecnologia economicamente viável e a ausência de incentivo para reutilizar o IPS, a maioria do resíduo é descartado sem tratamento após sua geração, ocasionando um impacto negativo no meio ambiente, como poluição nas águas superficiais, subterrâneas, além de causar maus odores (BELÉN *et al.*, 2013; PALAZOLO; SOBRAL; WAGNER, 2013). Ademais, para cada quilograma de soja usado para fazer o produto tofu, são gerados cerca de 9 kg subproduto de soro (ZHOU *et al.*, 2020), isso corresponde a uma

estimativa de vinte toneladas de soro de soja, que após o processo de secagem gera uma tonelada de IPS produzido (CHUA; LIU, 2019). Com aumentos constantes na população mundial, combinados com industrialização e urbanização globalmente, a demanda por água limpa sem dúvida aumentará tremendamente (ANA, 2017).

Portanto, com esse grande volume de soro de soja gerado a partir da produção de tofu, o gerenciamento eficiente do subproduto é essencial para controlar ou minimizar os efeitos no ecossistema, nos recursos de afluente e efluentes, impactando diretamente em estudos e criação de novas tecnologias de aplicação do insumo após o processo de secagem (IPS), no setor de embalagens (CAZÓN *et al.*, 2017; CORADI *et al.*, 2020).

#### **2.4.1 Aditivos poliméricos e seu potencial econômico**

Os filmes poliméricos/biopoliméricos podem ser aditivados ou reforçados, com macromoléculas ou substâncias químicas, por exemplo, como um complemento em sua constituição, prolongando a vida útil e garantindo maior qualidade ao produto final, como maior rigidez e resistência à tração, em relação aos polímeros sem reforço, ampliando sua gama de aplicações. Além de apresentar um potencial econômico, pois sua matéria-prima é de baixo custo e biodegradável (FILHO; SOUZA, 2019).

Nas indústrias alimentícias, os problemas de segurança e qualidade dos alimentos têm sido uma grande preocupação. O surgimento das novas tecnologias especialmente após a aplicação de polímeros/biopolímeros multifuncionais em embalagens desse setor tem reduzido os riscos à saúde dos consumidores (LIU, B. *et al.*, 2017).

Para aumentar sua eficácia podem ser adicionados compostos ao seu processo de polimerização, favorecendo sua futura aplicação, com suas propriedades antioxidantes, melhorando a estabilidade do produto e reforços estruturais para aumentar sua resistência de prateleira. São exemplos de aditivos sintéticos e naturais compostos como a lignina, eugenol, limoneno, taninos, [N, N' - [(4,5-di-hidroxi-1,2-fenileno) - bis - (metileno)] bisacrilamida, timol, carvacrol entre diversos outros (REDDY *et al.*, 2020; SANTIAGO-MEDINA *et al.*, 2016).

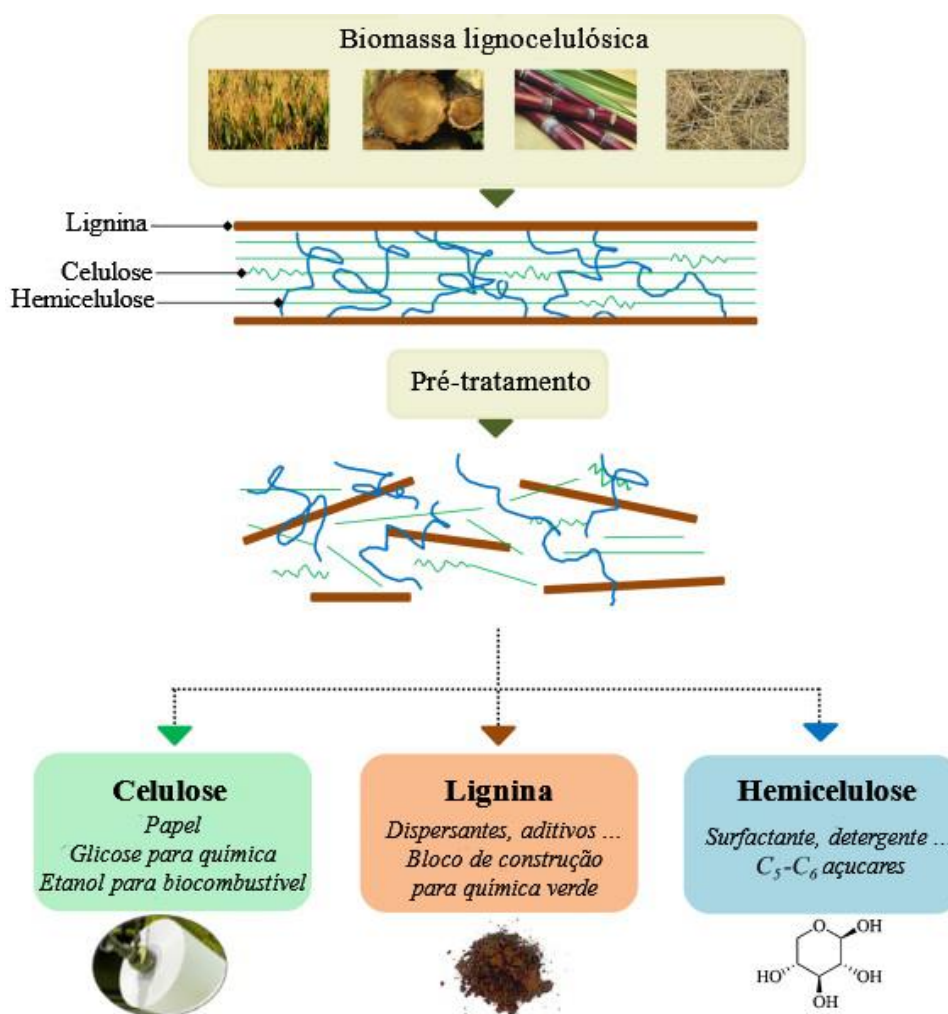
Para realizar a adição dos aditivos à embalagem, se faz necessário a incorporação no ato da polimerização durante a fabricação do biopolímero/polímero, assim o aditivo pode-se fundir a cadeia da matriz proporcionando estabilidade ao material desenvolvido. Vale lembrar que a Agência Nacional de Vigilância Sanitária (ANVISA) publicou a Resolução RDC nº 51 de 26

de novembro de 2010 (ANVISA, 2010), ressalta os tipos de aditivos e condições de ensaios que são aprovadas como positivas para o emprego dessa técnica (MUNTEANU; VASILE, 2020).

### **2.5 Lignina: Composição e suas propriedades**

Os materiais lignocelulósicos são compostos basicamente por três subunidades macromoleculares principais: celulose, hemicelulose e lignina, numa estrutura cristalina vegetal estável que pode ser rompida mediante a pré-tratamentos que disponibilizam a fração sacarídica na forma de açúcares poliméricos (Figura 05) (JOFFRES *et al.*, 2014). A parede celular formada por estes agrupamentos de macromoléculas de natureza heterogênea, são responsáveis pela dificuldade para recuperação dos açúcares constituintes na forma de monômeros (XU, 2010).

Figura 05 - Cadeia de separação da biomassa lignocelulósica



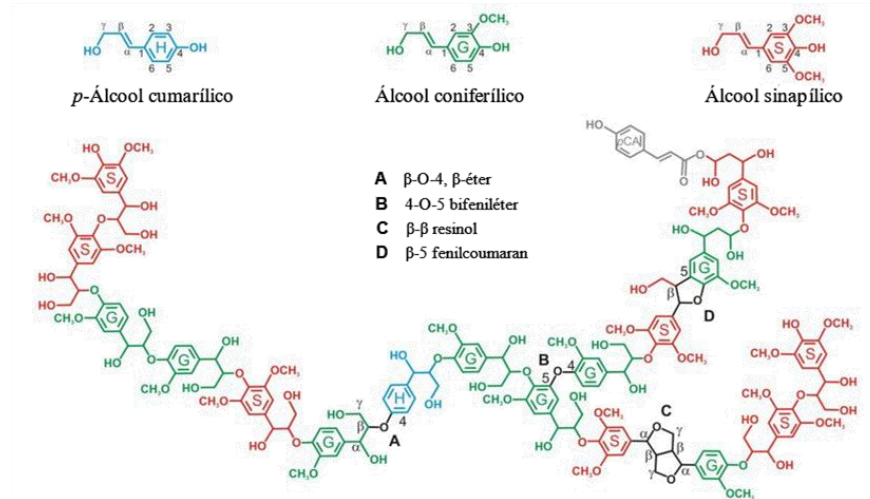
Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS (2014).

Sabe-se que a biomassa lignocelulósica representa a fração mais significativa da biomassa vegetal e compõem a maior fonte de compostos orgânicos da biosfera, contendo cerca de 30% a 45% de celulose, 25% a 30% hemicelulose e 25% a 30% de lignina, que juntos representam mais de 90% da massa seca da biomassa (NISHIMURA *et al.*, 2018).

A lignina, é uma macromolécula derivada de unidades de fenilpropanóides denominadas C<sub>6</sub>C<sub>3</sub> ou, simplesmente, unidades C<sub>9</sub>, repetidas de forma irregular, que têm sua origem na polimerização desidrogenativa do álcool coniferílico (Figura 06) (ADLER, 1976). Considerada a segunda maior macromolécula disponível, sendo predominantemente existente na biomassa lenhosa, representando cerca de um terço da matéria sólida da madeira, dependendo da espécie (DESSBESELL *et al.*, 2020). Sua classificação ocorre com base em sua susceptibilidade

relativa à hidrólise, ela difere da celulose e da hemicelulose num parâmetro estrutural, contendo anéis aromáticos em vez de longas cadeias moleculares (BARROS *et al.*, 2019).

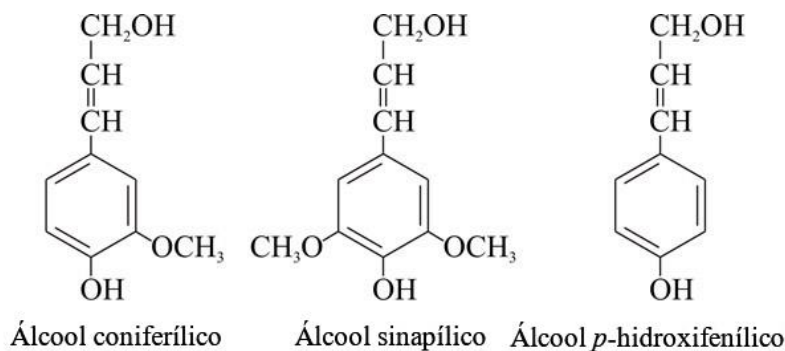
Figura 06 - Estrutura molecular da lignina e seus principais monômeros



Fonte: MOTA *et al* (2018)

Dependendo das diferentes plantas e processos de extração (Figura 07), a lignina é caracterizada por diversas estruturas químicas. As diferenças mais essenciais são encontradas na composição de suas subunidades, tipos de ligações e grupos funcionais em fragmentos. Essa macromolécula polifenólica consiste em três unidades monoméricas de fenilpropano, sendo elas: álcool coniferílico (G), álcool *p*-hidroxifenílico (H) e álcool sinapílico (S). A estrutura do álcool coniferílico é predominante em madeiras macias, já em madeiras duras geralmente contém também estruturas de álcool sinapílico e álcool coniferílico mas o álcool sinapílico é a subunidade dominante (Figura 06), enquanto a estrutura do álcool *p*-hidroxifenílico é predominante em lignina encontrada nas gramíneas (BARROS *et al.*, 2019).

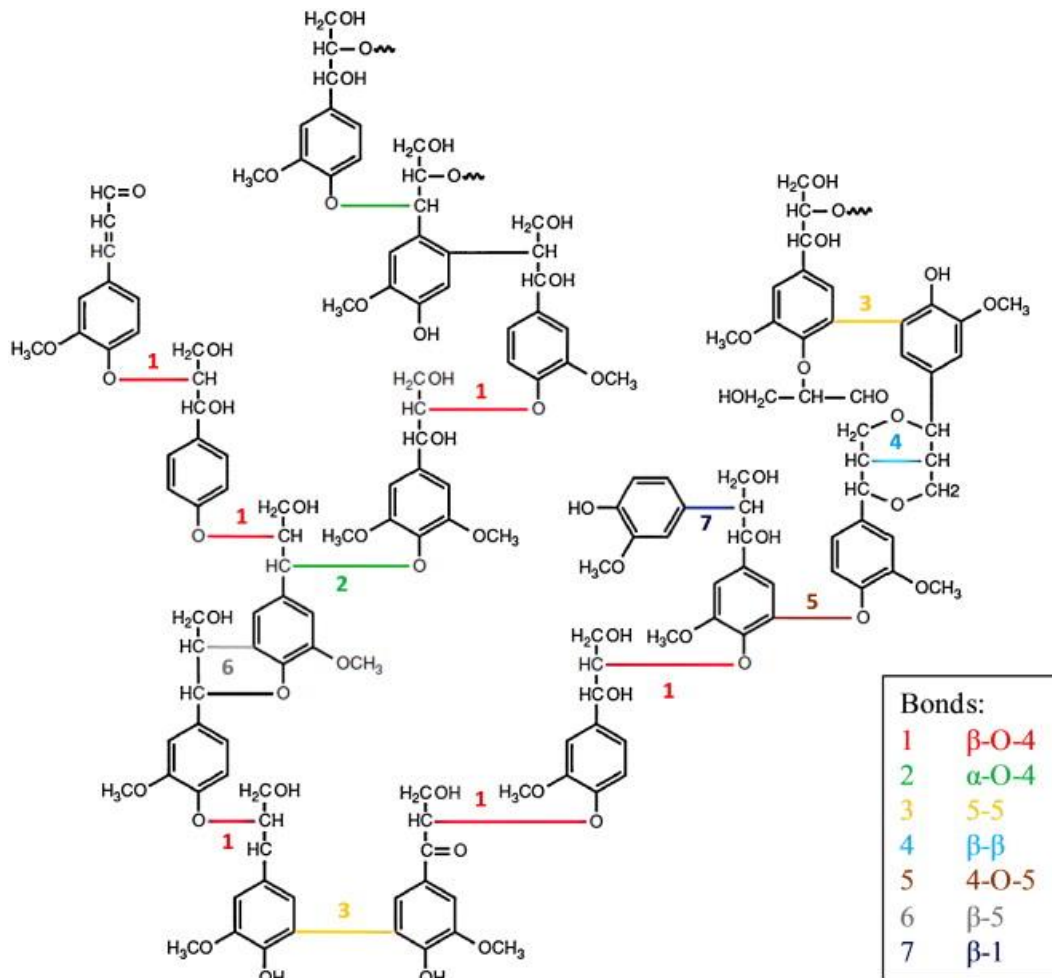
Figura 07 - As três subunidades de fenilpropano, álcool coniferílico (G), álcool *p*-hidroxifenílico (H) e álcool sinapílico (S).



Fonte: BARROS *et al* (2019)

Nas diferentes subunidades da cadeia macromolecular de lignina há formação de diversos tipos de ligações carbono-oxigênio (aril-éter) e carbono-carbono. As ligações mais frequentes são as ligações carbono-oxigênio entre a extremidade  $\beta$  do grupo propenil ( $\beta$ -O-4) e a porção *p*-hidroxi. Não obstante, diferentes porcentagens de grupos químicos na estrutura da molécula de lignina, como metoxila, hidroxila, carbonila, carboxila conferem polaridade à macromolécula de lignina (Figura 06) (BARROS *et al.*, 2019). Assim como, os grupos químicos dominantes são os grupos hidroxila, alifáticos ou fenólicos. O componente mais recalcitrante nas fibras lignocelulósicas a lignina é extremamente resistente a enzimas e impactos químicos, não se dissolve em água quente, ácidos e outros solventes, exceto álcalis (BARROS *et al.*, 2019).

Figura 08 - Principais ligações que estabilizam a estrutura macromolecular da lignina.



Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS (2014)

Devido à sua estrutura complicada, o peso molecular é um parâmetro essencial quando falamos de macromoléculas, principalmente a lignina. Sendo assim, o peso molecular gira em torno de 1000 a 20.000 g/mol. Ela é amplamente fragmentada no processo de extração e contém tipos de subunidades que se repetem aleatoriamente, dificultando a análise do seu grau de polimerização. Além do peso molecular, outro parâmetro imperativo que afeta as propriedades da lignina é a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em materiais onde pode ser aplicada, como filmes biopoliméricos (DESSBESELL *et al.*, 2020; INGLE; CHANDEL; SILVA, 2020; MUNICK DE ALBUQUERQUE FRAGOSO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2020; ZEVALLOS TORRES *et al.*, 2020).

Na maior parte do processo de formação do subproduto de lignina pastosa, a sua  $T_g$  em gamas é obtida na faixa dos 100 °C a 170 °C e se encontra mais alta que as  $T_g$ 's das maiorias dos materiais sintéticos. Estudos descobriram que o grau de associação por ligação de



hidrogênio dos grupos hidroxila fenólicos contribuiu principalmente para o alto valor da Tg de lignina, essa característica também é atribuída à estrutura química da lignina, particularmente o anel aromático da cadeia principal (DESSBESELL *et al.*, 2020; INGLE; CHANDEL; SILVA, 2020; FRAGOSO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2020; TORRES *et al.*, 2020).

A Tg é considerada como o parâmetro mais adequado para avaliar a miscibilidade do polímero/biopolímero e também a compatibilidade completa na mistura polimérica, que pode ser aferida por um única Tg que é uma média das temperaturas de transições vítreas de cada componente (DESSBESELL *et al.*, 2020; INGLE; CHANDEL; SILVA, 2020; FRAGOSO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2020; TORRES *et al.*, 2020).

Sabe-se que tecnologias consolidadas são empregadas em escala industrial, e que para o desenvolvimento delas se faz necessário uma fase de pesquisa (ABGI, 2019). Tecnologias consolidadas são empregadas em escala industrial, visando a obtenção simultânea de açúcares e lignina de qualidade, uma vez que os açúcares são foco principal do desenvolvimento tecnológico agregando valor à lignina residual (ZHU *et al.*, 2020) sendo necessária que a mesma apresente certos padrões de pureza. A partir das informações das citadas conclui-se que as tecnologias aplicadas geram uma lignina pura, que pode ser aplicada para a produção de produtos/bioproductos de maior valor agregado (ZHU *et al.*, 2020) (figura 09).

Figura 09 - Principais vantagens de se trabalhar com a lignina.

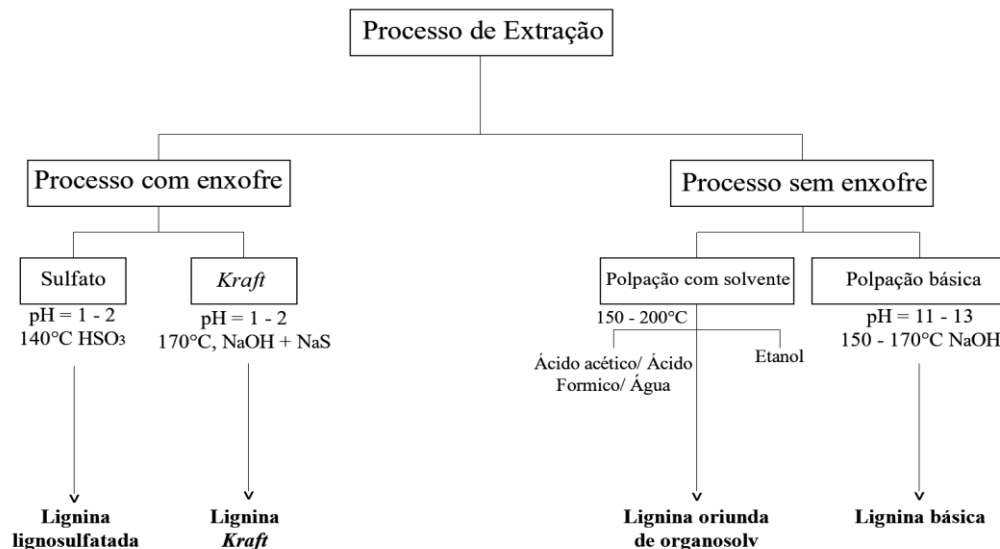


Fonte: ZHU *et al.* (2020)

### 2.5.1 Lignina Kraft: Composição, propriedades e potencial econômico

O processo químico *kraft* que sucintamente consiste no cozimento dos cavacos de madeira junto a NaOH e Na<sub>2</sub>S promovendo a dissolução da lignina e a liberação das fibras/ parte de lignina *kraft* (Figura 10) (DESSBESELL *et al.*, 2020; INGLE; CHANDEL; SILVA, 2020; FRAGOSO *et al.*, 2020; PARK *et al.*, 2020; TORRES *et al.*, 2020).

Figura 10 - Principais processos de extração de lignina na indústria.



Fonte: LAURICHESSE; AVÉROUS (2014)

Definindo o histórico antecessor ao método *kraft*, o método químico utilizava solução alcalina forte de hidróxido de sódio para deslignificação de cavacos de madeira. Este precursor foi originalmente patenteado em 1854 e, posteriormente em 1865 uma nova patente foi depositada, aprimorando o processo que cobriu a incineração do licor de soda gasto para recuperação do álcali utilizado no processo. A primeira fábrica com processo soda operou com sucesso e entrou em vigor em 1866 (FANG *et al.*, 2015); atualmente poucas são as fábricas que ainda operam o processo soda e se encontram em operação no mundo produzindo polpa de origem folhosa e/ou matérias primas não lenhosas.

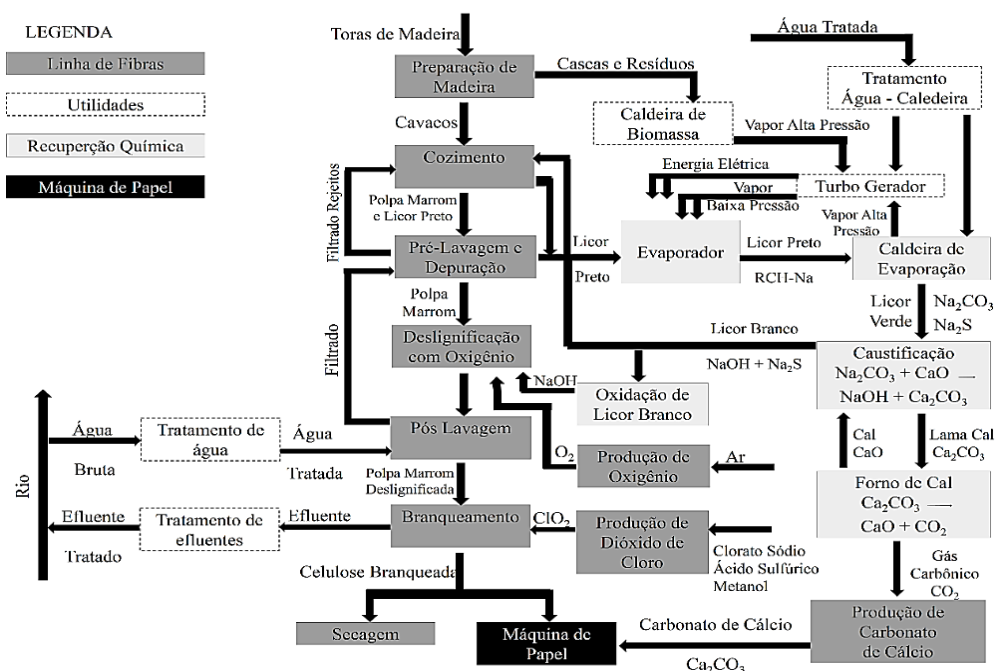
O crédito do desenvolvimento do processo *kraft* (sulfato) é dado a C.J. DAHL, num esforço para encontrar um substituto para o dispendioso carbonato de sódio (cinza da soda) como o precursor do ciclo químico do processo soda, dessa forma experimentou a adição de sulfato de sódio na fornalha de recuperação, assim o sulfato foi quimicamente reduzido a sulfeto pela ação da queima do licor na fornalha (DESSBESELL *et al.*, 2020). Em seguida, DAHL

descobriu que o sulfeto no licor de cozimento acelerou acentuadamente a deslignificação com produção de polpa mais resistente, obtendo patente para o processo em 1884 (Figura 11) (DESSBESELL *et al.*, 2020; FORTUNATI *et al.*, 2016).

Segundo (DESSBESELL *et al.*, 2020), a lignina *kraft* contribui principalmente para produção de biofenol, com o biopoliol como uma aplicação propensa a médio prazo. Nos dois casos, os mercados de fenol e polioliol devem crescer globalmente, oferecendo uma oportunidade para a acessão dos biopolímeros, substituindo materiais derivados de fontes não-renovais (o petróleo).

O novo processo de polpação foi primeiramente utilizado comercialmente na Suécia em 1885, onde as propriedades de resistência superiores foram reconhecidas e os novos tipos de papéis foram chamados papéis *kraft* ou fortes, já que *kraft* é a palavra alemã para forte (SILVIA HELENA FUENTES DA SILVA, ITZIAR EGÜÉS, 2019a)(CHEN, A. H. *et al.*, 2018; SILVA *et al.*, 2019). Enquanto que a polpa sulfito era mais resistente, mais barata e mais clara em cor que a polpa soda, o processo *kraft* estreitou a margem em custo de produção e forneceu um produto mais resistente. A recuperação econômica dos produtos químicos de polpação era uma necessidade para o processo *kraft* para competir com o processo sulfito (MORAES, F. A. B.; PIRATELLI, C. L.; ACHCAR, 2013), o qual não requeria sistema de recuperação (Figura 11).

Figura 11 - Processo de obtenção da lignina *kraft* através do processo industrial.



Fonte: MORAES, F. A. B.; PIRATELLI, C. L.; ACHCAR (2013)

O setor industrial está passando por uma evolução no que diz respeito à produção, deixando de produzir apenas papel e celulose, mas também proporcionando um maior aproveitamento de toda a matéria-prima a partir da consideração de seus derivados, como a lignina recuperada durante o processo, para fabricação de outros produtos/bioproductos. O enorme potencial na procura de emprego mais nobre para a macromolécula de lignina (até então tratada como resíduo no setor de papel & celulose) vem sendo destaque nos setores de pesquisa e inovação, onde é o seu principal alvo de aproveitamento dessa matéria-prima (ALDAJANI *et al.*, 2021; CHEN, Y. *et al.*, 2020; TROGEN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

Tendo essa premissa relatada, sabe-se que parte da lignina extraída no processo de fabricação de papel (lignina *kraft*) não está sendo utilizada totalmente para aproveitamento energético na própria indústria, fazendo com que exista um excedente/resíduo (esse material ainda é descartado) no meio ambiente. Assim, desperta-se o interesse em mais alternativas para sua aplicação, além de que essa saída pode implicar em fonte de renda extra para os próprios fabricantes de setor de papel & celulose. (ALDAJANI *et al.*, 2021; CHEN, Y. *et al.*, 2020; TROGEN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

Por conseguinte, pensando na lignina *kraft* (sulfonatada) como um resíduo viável para a esfera de inovação de produtos e processos, seria vantajoso para a indústria de celulose e papel (onde ela representa cerca de 85% da produção total de lignina no mundo) investir no campo de prospecção de produtos oriundos dessa macromolécula (FANG *et al.*, 2015); Essa lignina possui estrutura relativamente semelhante (do ponto de vista macromolecular) aos componentes macromoleculares ligantes (CML) e assim como ocorre com a associação dos demais polímeros com o ligante, em que é crucial a compatibilidade entre ambos para se obter melhores desempenhos, esse material poderá também trazer melhorias aos materiais biopoliméricos, no que diz respeito às suas propriedades reológicas, mecânicas e físico-químicas (ALDAJANI *et al.*, 2021; CHEN, Y. *et al.*, 2020; TROGEN *et al.*, 2021; ZHANG *et al.*, 2019).

O crescimento do interesse por biorrefinarias integradas pode impulsionar o desenvolvimento de atividades que agregam valor para esse resíduo gerado em grande volume e com potencial aplicação no mercado de produtos e bioproductos sustentáveis, como é o caso da lignina advinda do excedente industrial (DESSBESELL *et al.*, 2020). O impasse tecnológico para sua aplicação em larga escala está associado ao elevado custo do processo, causado pelo valor dos solventes orgânicos e pelas condições de processo (temperatura e pressão). Dentre os processos consolidados Dessbesell *et al.* (2020) destaca o potencial da produção/extração de

lignina de qualidade pelo processo kraft (Tabela 02). Esse mesmo processo apresenta uma modificação da lignina para obter produtos e subprodutos bioquímicos uniformes e reativos pode permitir uma penetração mais rápida no mercado.

De acordo com (DESSBESELL *et al.*, 2020), a produção mundial da indústria de papel e celulose, no ano de 2015, gerou 1100 milhões de toneladas de lignina, das quais aproximadamente 68% foram destinadas à queima para a geração de energia. O desenvolvimento de processos e produtos para obtenção de materiais derivados desse excedente industrial deve fazer com que a lignina residual disponível (Tabela 02) seja ainda mais utilizada nos próximos anos.

Tabela 2 - Prospecção da indústria para produção/mercado de lignina em milhões/toneladas.

Produção Composto	Produção em 2015	Previsão para 2020	Previsão para 2025	Previsão Otimista para 2025	Potencial
Lignossulfanados	1100	1400	1550	2000	3000
Lignina <i>Kraft</i>	75	200	250	2500	78000

Fonte: DESSBESELL *et al* (2020)

Portanto, conclui-se que a lignina pode ser encontrada em diversas fontes de biomassa, contribuindo para a garantia de sua disponibilidade como matéria-prima. As iniciativas de estruturação da cadeia de valor da lignina são impulsionadas, devido a sua obtenção como subproduto da indústria de papel e celulose, e espera-se que o volume de lignina disponível no mercado aumente (Tabela 02) (LIEVONEN *et al.*, 2016).

Dessa forma, explorar as potenciais aplicações desse material, que é uma fonte renovável de carbono, pode permitir a expansão das fronteiras industriais, o desenvolvimento de novos produtos renováveis em substituição aos derivados fósseis, ou até mesmo o surgimento de um novo mercado, por meio do desenvolvimento de produtos inovadores e atrativos (LIEVONEN *et al.*, 2016).

## 2.6 Taninos: Composição e Propriedades

A busca de novos produtos alimentícios isentos de produtos sintéticos e conservantes aumenta a procura por agentes bioativos naturais, que são capazes de estender a vida útil dos alimentos e de prevenir doenças transmitidas por produtos comestíveis, o que vem crescendo

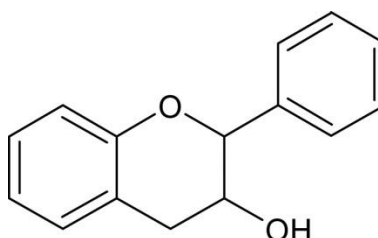
nas últimas décadas. Diversos compostos de características distintas, como flavonoides, alcalóides, ácidos tânicos ou taninos, e compostos fenólicos provenientes de extratos vegetais, são considerados uma boa alternativa de aditivos naturais, por terem uma bioatividade pertinente (REZAEI *et al.*, 2018; SARTORI, *et al.*, 2019; SARTORI, *et al.*, 2014).

Essas substâncias têm sido amplamente utilizadas como agentes aromatizantes de alimentos e a maioria deles é geralmente reconhecida como segura (GRAS) pela *Food e Drug Administration, FDA* (HALLAGAN; HALL; DRAKE, 2020). A incorporação dessas substâncias bioativas em revestimentos ou embalagens alimentícias para conservação possui algumas vantagens, pois atuam apenas no nível da superfície e podem ser aplicadas em qualquer estágio da cadeia de suprimento da mercadoria (KUMAR; MUKHERJEE; DUTTA, 2020).

Entre as substâncias bioativas, os taninos são de particular interesse por causa de sua origem natural e capacidade antimicrobiana, antifúngica e antioxidante. Quimicamente, os taninos condensados são definidos como flavonóides poliméricos (DE HOYOS-MARTÍNEZ *et al.*, 2019), eles podem ser extraídos de diferentes partes das plantas: madeira, folhas, caules e sementes (CANO *et al.*, 2020; SARTORI, *et al.*, 2019; SARTORI, *et al.*, 2014). Uma espécie nativa brasileira que produz essa molécula é o *Stryphnodendron adstringens*, árvore nativa do cerrado e de nome popular “barbatimão”. Possui cascas e folhas com alta concentração de taninos vegetais, atribuindo a espécie grande valor comercial na área (PELLENZ *et al.*, 2019; RICARDO *et al.*, 2018).

Detalhando ainda mais os compostos tânicos (Figura 12), são complexos fenólicos solúveis em água (ou misturas com características polares) e podem formar soluções coloidais em álcalis, álcoois e grupamentos cetônicos (LAURICHESSE; AVÉROUS, 2014).

Figura 12 - Principal estrutura dos ácidos tânicos.



Fonte: NARDELI *et al* (2019)

Os compostos fenólicos dos taninos são responsáveis pela sua atividade antioxidante e antimicrobiana, sendo sua atividade antioxidante dependente da estrutura e das propriedades

redox. Estas desempenham um papel importante na absorção e neutralização de radicais livres e na decomposição de peróxidos (IYLIA ARINA; HARISUN, 2019; JIANG *et al.*, 2020; LIU, M. *et al.*, 2019; MOTTA *et al.*, 2020).

Diversos estudos são encontrados sobre a incorporação de taninos em materiais para a obtenção da propriedade antioxidante (DE ARAÚJO *et al.*, 2021; HAZER; ASHBY, 2021; KRITCHENKOV *et al.*, 2021). Contudo, sua adição em filmes poliméricos/biopoliméricos ainda está em fase inicial de aplicação e futuramente tende a produção em larga escala, favorecendo ao setor novas possibilidades de inovações tecnológicas no ramo e possibilitando assim a sua aplicação no mercado de embalagens multifuncionais (DE ARAÚJO *et al.*, 2021; HAZER; ASHBY, 2021; KRITCHENKOV *et al.*, 2021).

## **2.7 Filmes finos, metodologia *casting* e embalagens multifuncionais**

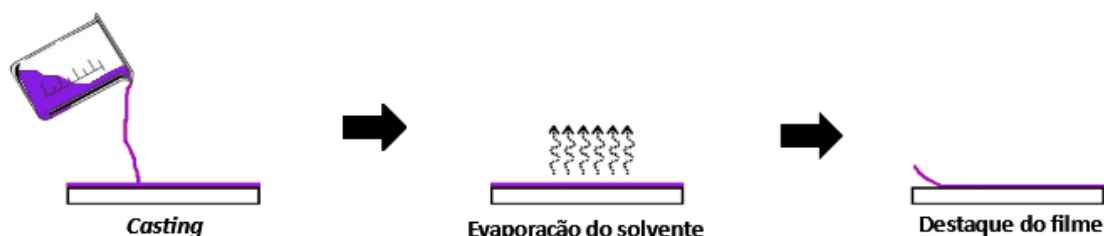
O desenvolvimento de filmes finos tem sido continuamente e rapidamente aprimorado, pois pode ser aplicado em diversos campos da ciência e da tecnologia, envolvendo profissionais das mais diversas áreas do conhecimento, como físicos, biólogos, químicos e engenheiros. Sua aplicação pode ser extensa e dentre elas temos os setores de produtos agrícolas, alimentícios, estruturais, eletroeletrônica, automotivos e entre outros (DÍEZ-PASCUAL, 2019; JANJUA *et al.*, 2021; KIRUTHIKA *et al.*, 2020; QIN; PARISI; FERNANDES, 2021; RIBEIRO; ESTEVINHO; ROCHA, 2021; RIZAL *et al.*, 2021).

Filme fino é um termo que se aplica ao condensado distribuído em uma geometria plana, e sua espessura é geralmente muito menor do que outras dimensões. Quanto à espessura, o filme pode ser dividido em nanômetro (0,1-100 nm), micrômetro (0,1-100 $\mu$ m) e milímetro (0,1-100 mm) (CHEN, N. *et al.*, 2016; HOSSAIN *et al.*, 2018; PASSERI *et al.*, 2013).

Um dos métodos para obtenção de filmes finos é a metodologia de *casting* (Figura 13), que se baseia no espalhamento da solução precursora da amostra sobre um substrato (geralmente, uma placa de vidro). Fazendo o controle da espessura média dos filmes resultantes da massa de solução vertida na placa, o controle da espessura é feito visualmente e, variações ao longo da placa geralmente são inevitáveis. Este processo não é adequado para a formação de filmes com espessura superior a 30  $\mu$ m, o que dificulta a divulgação da tecnologia. A secagem é feita em temperatura ambiente ou em estufas com circulação de ar em temperaturas moderadas em torno de 35°C. O tempo de secagem varia de acordo com a composição do

material/biomaterial, mas geralmente pode levar cerca de 10 a 24 horas (AMPARO; BLANCO-PADILLA; OKSMAN, 2020; HASNAIN *et al.*, 2019; ASHTER, 2014; RANE *et al.*, 2017).

Figura 13 - Metodologia Casting



Fonte: DO AUTOR (2021)

A espessura do filme pode ser controlada ajustando a concentração da amostra na solução. Este método não é tão eficaz quanto os filmes finos produzidos por técnicas de *spin coating* e *dip-coating* na preparação de filmes muito finos, porque uma grande quantidade de solução é necessária para depositar o filme de maneira uniforme, sem "orifícios" (AMPARO; BLANCO-PADILLA; OKSMAN, 2020; AUGUSTO *et al.*, 2021; MA *et al.*, 2021; YOUSFI, 2021).

Os filmes finos por sua vez, tem conduzido estudos no campo alimentício apontando um novo conceito de invólucros alimentícios, as chamadas embalagens multifuncionais (CEBALLOS *et al.*, 2020; HOFFMANN *et al.*, 2020; VILAS; MAURICIO-IGLESIAS; GARCÍA, 2020). O que tem despertado cada vez mais o interesse das grandes indústrias deste setor, consideradas uma inovação para demonstrar ao consumidor o estado do produto, antes da aquisição comercial.

Essas embalagens multifuncionais podem atuar como meios de indicação bioquímica do produto, visto que possuem a possibilidade de mudança de cor sempre que um produto sofrer algum tipo de avaria ou dano (como presença de contaminantes, agentes oxidantes, fungos, micotoxinas, entre outros fatores), como oscilações de temperatura ou algum tipo de estresse mecânico como deformações, amassaduras ou abalamentos (CEBALLOS *et al.*, 2020; VILAS; MAURICIO-IGLESIAS; GARCÍA, 2020).

Logo, a junção de materiais biopoliméricos ou também chamados de polímeros biodegradáveis, com aditivos que aumentem sua aplicabilidade, agrega valor à indústria de embalagens. Os biopolímeros são vistos como excedentes/resíduos, e dessa forma aplicando-os em um produto inovador e de alto impacto comercial seria de grande valia nos estudos da



esfera de formação de filmes para o mercado de multifuncionais (CEBALLOS *et al.*, 2020; HOFFMANN *et al.*, 2020).

### 3 CONSIDERAÇÕES GERAIS

O método de *casting* é uma técnica emergente de processamento de polímeros e já demonstra grandes vantagens na produção de filmes finos utilizando a metodologia de blendas e/ou compósitos poliméricos/biopoliméricos. A produção de plásticos biodegradáveis a partir de macromoléculas ainda requer o estabelecimento de tecnologias de processamento escalonável, que não provoque degradação de biopolímeros e produza plásticos com qualidades adequadas ao mercado. Além de possuir a capacidade de atender a diversas especificações de pesquisa de alta performance e com potencial de inovação tecnológica.

Além disso, a incorporação de aditivos favorece as propriedades multifuncionais de bioplásticos no setor alimentício, proporcionando a incorporação de moléculas antes vistas como rejeito na linha de produção. O uso da lignina *Kraft* e taninos pode levar a modificações significativas nas propriedades mecânicas e correlacionadas a permeabilidade de filmes biopoliméricos, de forma a apresentar potencial para serem aplicados na indústria de alimentos, além de contribuir diretamente para a redução do impacto ambiental das embalagens plásticas.

## REFERÊNCIAS

ABGI BRASIL. **Accelerating Innovation**. Gestão de projetos de inovação. Disponível em: <<https://brasil.abgi-group.com/o-que-fazemos/gestao-projetos-inovacao/>>. Acesso em: 20 de fevereiro de 2020.

ABRELPE. **Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais**. Disponível em: <<https://abrelpe.org.br/>>. Acesso em 17 de Fevereiro de 2021.

ACS. **American Chemical Society**. Molecule of the Week Archive Lignin. Disponível em: <<https://www.acs.org/content/acs/en/molecule-of-the-week/archive/l/lignin.html>>. Acesso em: 06 de março de 2020.

ADLER, Erich. Organotin Chemistry: Past, Present, and Future. **Wood Science Technoogy**. v. 8, p. 01–25, 1976.

AJWANI-RAMCHANDANI, R. *et al.* Towards a circular economy for packaging waste by using new technologies: The case of large multinationals in emerging economies. **Journal of Cleaner Production**, v. 281, p. 01-55. 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125139>

AKSIT, A. *et al.* Properties of styrene-maleic anhydride copolymer compatibilized polyamide 66/Poly (Phenylene ether) blends: Effect of blend ratio and compatibilizer content. **Materials**, v. 13, n. 15, p. 01–19, 2020.

AL-SAIDI, A. I. A. D. H.; HUSSEIN, H. F.; HASHIM, S. N. Preparation of poly(3HT - Co - TH) - PMMA polymer blend films and study their optical properties. **SSRG International Journal of Engineering Trends and Technology**, v. 68, n. 12, p. 72–76, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.14445/22315381/IJETT-V68I12P213>

ALDAJANI, M. *et al.* Acid hydrolysis of kraft lignin-acrylamide polymer to improve its flocculation affinity. **Separation and Purification Technology**, v. 258, n. P1, p. 01-08, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2020.117964>

ALI, N. Aflatoxins in rice: Worldwide occurrence and public health perspectives. **Toxicology Reports**, v. 6, p. 1188–1197, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.toxrep.2019.11.007>

ALIMBA, G. C.; FAGGIO, C. Microplastics in the marine environment: Current trends in environmental pollution and mechanisms of toxicological profile. **Environmental Toxicology and Pharmacology**, v. 68, p. 61–74, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.etap.2019.03.001>

ALMARASHI, J. Q. M.; ABDEL-KADER, M. H. Exploring Nano-sulfide Enhancements on the Optical, Structural and Thermal Properties of Polymeric Nanocomposites. **Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials**, v. 30, n. 8, p. 3230–3240, 2020.

AMOBONYE, A. *et al.* Plastic biodegradation: Frontline microbes and their enzymes. **Science of the Total Environment**, v. 759, p. 01-59, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.143536>

AMPARO, L.; BLANCO-PADILLA, A.; OKSMAN, K. Strategies to Improve the Properties

of Amaranth Protein Isolate-Based Thin Films for Food Packaging Applications : Nano-Layering through Spin-Coating and Incorporation of Cellulose Nanocrystals. **Nanomaterials**, v. 10, n.12, p. 01-12, 2020.

ANA. **Agência Nacional de Águas**. Disponível em:< <https://www.ana.gov.br/> >. Acesso em: 10 de março de 2020.

ANVISA. Resolução-DOU n°- 228, de 30 de novembro de 2010. Regulamento técnico MERCOSUL sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da União, Brasília, DF**, v. 1, p. 105, 2010.

ARFAT, A.Y. *et al.* Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. **Food Hydrocolloids**, v. 41, p. 265–273, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.023>

ASHTER. S. A. **Thermoforming of single and multilayer laminates: 10 Other Processing Approaches**. Ed. 01. Local: United Kingdom, Elsevier Science, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-1-4557-3172-5.00010-4>

AUGUSTO, M. *et al.* Development , characterization and optimization of biopolymers films based on starch and flour from jaboticaba ( *Myrciaria cauliflora* ) peel. **Food Chemistry**, v. 343, p. 01-10, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128430>

BARROS, J. *et al.* 4-Coumarate 3-hydroxylase in the lignin biosynthesis pathway is a cytosolic ascorbate peroxidase. **Nature Communications**, v. 10, n. 1, p. 1–11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41467-019-10082-7>

BASSYOUNI, M.; JAVAID, U.; UL HASAN, S. W. 2 - Bio-based hybrid polymer composites: A sustainable high performance material. **Hybrid Polymer Composite Materials**, v. 2, p. 23-70, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00002-2>

BELÉN, F. *et al.* Behavior of functional compounds during freeze concentration of tofu whey. **Journal of Food Engineering**, v. 116, n. 3, p. 681–688, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2013.01.019>

BENEDETTI, S. *et al.* Utilization of tofu whey concentrate by nanofiltration process aimed at obtaining a functional fermented lactic beverage. **Journal of Food Engineering**, v. 171, p. 222–229, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2015.10.034>

BENNETT, K. C.; LUSCHER, D. J. Effective Thermoelasticity of Polymer-Bonded Particle Composites with Imperfect Interfaces and Thermally Expansive Interphases. **Journal of Elasticity**, v. 136, n. 1, p. 55–85, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s10659-018-9688-z>

BOUBEKEUR, B.; BELHANECHÉ-BENSEMRA, N.; MASSARDIER, V. Low-Density Polyethylene/Poly(Lactic Acid) Blends Reinforced by Waste Wood Flour. **Journal of Vinyl and Additive Technology**, v. 26, n. 4, p. 443–451, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/vnl.21759>

BUCK, S. *et al.* Analytical aspects of chemically modified electrodes: classification, critical evaluation and recommendations. **International Union of Pure and Applied Chemistry**, v. 70, n. 6, p. 1995-1997, 1998. Disponível em: <https://doi.org/10.1351/pac199870061301>

BUCKNALL, D. G. Plastics as a materials system in a circular economy. **Philosophical**

**Transactions A**, v. 378, p. 01-34, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0268>

CANO, A. *et al.* Use of tannins to enhance the functional properties of protein based films. **Food Hydrocolloids**, v. 100, p. 01-09, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105443>

CAZÓN, P. *et al.* Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. **Food Hydrocolloids**, v. 68, p. 136–148, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>

CEBALLOS, R. L. *et al.* Effect of yerba mate extract on the performance of starch films obtained by extrusion and compression molding as active and smart packaging. **Carbohydrate Polymers**, v. 244, p. 01-12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.116495>

CHAI, B. *et al.* Soil microplastic pollution in an e-waste dismantling zone of China. **Waste Management**, v. 118, p. 291–301, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.048>

CHAN, W. B.; PHANG, S. W.; YOON, L. W. Thermal and biodegradability study for garden waste cellulose fibre in thermoplastic starch composite. **AIP Conference Proceedings**, v. 2233, p. 01-11, 2020.

CHEN, H. *et al.* Study of the adsorption process of heavy metals cations on Kraft lignin **Chemical Engineering Research and Design**, v. 139, p. 01-31, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cherd.2018.09.028>

CHEN, N. *et al.* Polymer Thin Films and Surface Modification by Chemical Vapor Deposition : Recent Progress. **Annual Review of Chemical and Biomolecular Engineering**, v. 07, p. 373-393, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1146/annurev-chembioeng-080615-033524>

CHEN, Y. *et al.* Comparative evaluation of organic acid pretreatment of eucalyptus for kraft dissolving pulp production. **Materials**, v. 13, n. 2, p. 01-15, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ma13020361>

CHUA, J. Y.; LIU, S. Soy whey: More than just wastewater from tofu and soy protein isolate industry. **Trends in Food Science & Technology**, v. 91, p. 24-32, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2019.06.016>

COMĂNIȚĂ, E. D. *et al.* Occurrence of plastic waste in the environment: Ecological and health risks. **Environmental Engineering and Management Journal**, v. 15, n. 3, p. 675–685, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.30638/eemj.2016.073>

CORADI, P. C. *et al.* Soybean seed storage: Packaging technologies and conditions of storage environments. **Journal of Stored Products Research**, v. 89, p. 01-09, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2020.101709>

DE ARAÚJO, F. F. *et al.* Polyphenols and their applications: An approach in food chemistry and innovation potential. **Food Chemistry**, v. 338, p. 01-15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.127535>

DE HOYOS-MARTÍNEZ, P. L. *et al.* Tannins extraction: A key point for their valorization and cleaner production. **Journal of Cleaner Production**, v. 206, p. 1138–1155, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.09.243>

DESSBESELL, L. *et al.* Global lignin supply overview and kraft lignin potential as an alternative for petroleum-based polymers. **Renewable and Sustainable Energy Reviews**, v. 123, p. 01-11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.109768>

DÍEZ-PASCUAL, A. M. Synthesis and applications of biopolymer composites. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 20, p. 01-07, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/ijms20092321>

DONG, C. Review of natural fibre-reinforced hybrid composites. **Journal of Reinforced Plastics and Composites**, v. 37, n. 5, p. 331–348, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1177/0731684417745368>

DUFRESNE, A.; CASTAÑO, J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. **Starch/Staerke**, v. 69, n. 1–2, p. 1–19, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/star.20150030>

EL-MALEK, F. A. *et al.* The sustainability of microbial bioplastics, production and applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 157, p. 319–328, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.04.076>

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Bioplastics market data**, 2020. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market/>>. Acesso em: 12 de Fevereiro de 2021.

EUROPEAN BIOPLASTICS. **Global bioplastics production capacities continue to grow despite low oil price**, 2016. Disponível em: <<https://www.european-bioplastics.org/market-data-update-2016/>>. Acesso em: 12 de Fevereiro de 2021.

FAN, J. *et al.* Thermoplastic multifunctional polysiloxane-based materials from broad gradient-transition multiphase separation. **Journal of Materials Chemistry A**, v. 08, n. 32, p. 16376–16384, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0ta05725h>

FANG, W. *et al.* Purification and characterization of kraft lignin. **De Gruyter**, v. 6, p. 01-08, 2015. Disponível em: <https://doi.org/10.1515/hf-2014-0200>

FILHO, A. C. P. M.; SOUZA, J. C. P.; CASTRO, C. F. S. Evaluation of the polymeric characteristics of the biofilm of the agricultural residue of watermelon. **Scientia Plena**, v. 15, p. 01-11, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.14808/sci.plena.2019.080202>

FOLINO, A. *et al.* Biodegradation of wasted bioplastics in natural and industrial environments: A review. **Sustainability (Switzerland)**, v. 12, n. 15, p. 1–37, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/su12156030>

FORTUNATI, E. *et al.* Extraction of Lignocellulosic Materials From Waste Products. **Multifunctional Polymeric Nanocomposites Based on Cellulosic Reinforcements**, v. 01, p. 01-38, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-44248-0.00001-8>

FRAGOSO, D. M. A. *et al.* Catalytic depolymerisation of isolated lignin to fine chemicals: Depolymerisation of Kraft lignin. **Bioresource Technology Reports**, v. 9, p. 01-09, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100400>

GOPI, S. *et al.* Influence of water absorption on glass fibre reinforced IPN composite pipes. **Polimeros**, v. 29, n. 3, p. 1–8, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02818>

GUPTA, A. K. *et al.* Chemistry, metabolism and pharmacology of carcinogenic alkaloids

present in areca nut and factors affecting their concentration. **Regulatory Toxicology and Pharmacology**, v. 110, p. 01-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104548>

HALLAGAN, J. B.; HALL, R. L.; DRAKE, J. The GRAS provision - The FEMA GRAS program and the safety and regulation of flavors in the United States. **Food and Chemical Toxicology**, v. 138, p. 01-95, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fct.2020.111236>

HASAN, M. *et al.* Evaluation of the thermomechanical properties and biodegradation of brown rice starch-based chitosan biodegradable composite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 156, p. 896–905, 2020.

HASNAIN, M. S. *et al.* Nanocomposite materials for prosthetic devices. **Applications of Nanocomposite Materials in Orthopedics**, v. 01, p. 127-144, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813740-6.00007-7>

HAZER, B.; ASHBY, R. D. Synthesis of a novel tannic acid-functionalized polypropylene as antioxidant active-packaging materials. **Food Chemistry**, v. 344, p. 01-28, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128644>

HOFFMANN, G. A. *et al.* Thermoforming of planar polymer optical waveguides for integrated optics in smart packaging materials. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 285, p. 01-05, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2020.116763>

HOSSAIN, K. M. Z. *et al.* Single Solvent-Based Film Casting Method for the Production of Porous Polymer Films. **Macromolecular Materials and Engineering**, v. 303, n. 4, p. 01–07, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/mame.201700628>

IMRE, B.; PUKÁNSZKY, B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. **European Polymer Journal**, v. 49, n. 6, p. 1215–1233, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>

INGLE, A. P.; CHANDEL, A. K.; SILVA, S. S.. Biorefining of Lignocellulose into Valuable Products. **Lignocellulosic Biorefining Technologies**, v. 1, p. 01–05, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/9781119568858.ch1>

ISLAM, K. *et al.* Development and characterization of Kevlar-reinforced ceramic composite materials. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 50, n. 1, p. 01-160, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/JTE20190873>

IYLIA ARINA, M. Z.; HARISUN, Y. Effect of extraction temperatures on tannin content and antioxidant activity of *Quercus infectoria* (Manjakani). **Biocatalysis and Agricultural Biotechnology**, v. 19, p. 01-05, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.bcab.2019.101104>

JANJUA, S. *et al.* Biopolymer blended films of poly(butylene succinate)/cyclic olefin copolymer with enhanced mechanical strength for packaging applications. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 138, n. 12, p. 01–06, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.50081>

JIANG, Y. *et al.* Structural characterization and antioxidant activity of condensed tannins fractionated from sorghum grain. **Journal of Cereal Science**, v. 92, p. 01-09, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jcs.2020.102918>

JOFFRES, B. *et al.* Catalytic hydroconversion of a wheat straw soda lignin: Characterization of the products and the lignin residue. **Applied Catalysis B: Environmental**, v. 145, p. 167–176, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2013.01.039>

JONES, R. G.; KAHOVEC, J.; STEPTO, R.; WILKS, E. S. **Compendium of Polymer Terminology and Nomenclature**. In: International Union of Pure and Applied Chemistry, 2018. p. 01–465.

KAMEDA, J.; YOHEI, H.. Influence of biopolymers on the rheological properties of seafloor sediments and the runout behavior of submarine debris flows. **Scientific Reports**, v. 11, n. 1, p. 01–08, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-021-81186-8>

KIRUTHIKA, S. *et al.* Conducting biopolymer electrolyte based on pectin with magnesium chloride salt for magnesium battery application. **Polymer Bulletin**, v. 77, n. 12, p. 6299–6317, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03071-9>

KRITCHENKOV, A. S. *et al.* Novel biopolymer-based nanocomposite food coatings that exhibit active and smart properties due to a single type of nanoparticles. **Food Chemistry**, v. 343, p. 01-09, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2020.128676>

KUMAR, S.; MUKHERJEE, A.; DUTTA, J. Chitosan based nanocomposite films and coatings: Emerging antimicrobial food packaging alternatives. **Trends in Food Science and Technology**, v. 97, p. 196–209, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.01.002>

LAURICHESSE, S.; AVÉROUS, L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 39, n. 7, p. 1266–1290, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>

LEE, M. G.; BARLAT, F. Modeling of Plastic Yielding, Anisotropic Flow, and the Bauschinger Effect. **Comprehensive Materials Processing**, v. 2. p. 235–260, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-096532-1.00219-3>

LI, C. *et al.* Eugenol-Derived Molecular Glass: A Promising Biobased Material in the Design of Self-Healing Polymeric Materials. **ACS Sustainable Chemistry and Engineering**, v. 8, n. 9, p. 3553–3560, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.0c00397>

LI, R. *et al.* Pilot study of recovery of whey soy proteins from soy whey wastewater using batch foam fractionation. **Journal of Food Engineering**, v. 142, p. 201–209, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2014.05.004>

LIEVONEN, M. *et al.* A simple process for lignin nanoparticle preparation. **Green Chemistry**, v. 5, p. 1416–1422, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/c5gc01436k>

LIU, B. *et al.* Preparation and characterization of intelligent starch/PVA films for simultaneous colorimetric indication and antimicrobial activity for food packaging applications. **Carbohydrate Polymers**, v. 157, p. 842–849, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.10.067>

LIU, C.; HONG, C. Y.; PAN, C. Y. Polymerization techniques in polymerization-induced self-assembly (PISA). **Polymer Chemistry**, v. 11, n. 22, p. 3673–3689, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0py00455c>

LIU, M. *et al.* Young astringent persimmon tannin inhibits methicillin-resistant *Staphylococcus*

*aureus* isolated from pork. **Lwt - Food Science and Technology**, v. 100, p. 48–55, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2018.10.047>

LOGOTHETIDIS, S. Polymer Blends and Composites. **Springer Series in Surface Sciences**, v. 52, p. 271–294, 2018. Disponível em: [https://doi.org/10.1007/978-3-319-75895-4\\_12](https://doi.org/10.1007/978-3-319-75895-4_12)

MA, Y. *et al.* International Journal of Biological Macromolecules Optimization , characterization and evaluation of papaya polysaccharide-corn starch film for fresh cut apples. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 166, p. 1057–1071, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.10.261>

MAMMO, F. K. *et al.* Microplastics in the environment: Interactions with microbes and chemical contaminants. **Science of the Total Environment**, v. 743, p. 01-77, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.140518>

MARKOVIC, G.; VISAKH, P. M. Polymer blends: State of art. **Ed: Elsevier Ltda**, 2017.

MNGOMEZULU, M. E. *et al.* Review on flammability of biofibres and biocomposites. **Carbohydrate Polymers**, v. 111, p. 149–182, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2014.03.071>

MORAES, F. A. B.; PIRATELLI, C. L.; ACHCAR, J. A. Optimal conditions for wood consumption in cellulose production. **Production**, v. 24, n. 3, p. 712-724, 2013.

MOTTA, S. *et al.* Relationship between polyphenolic content, antioxidant properties and oxygen consumption rate of different tannins in a model wine solution. **Food Chemistry**, v. 313, p. 01-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2019.126045>

MÜLLER, C. M. O.; LAURINDO, J. B.; YAMASHITA, F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. **Industrial Crops and Products**, v. 33, n. 3, p. 605–610, 2011. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.021>

MUNTEANU, S. B.; VASILE, C. Vegetable additives in food packaging polymeric materials. **Polymers**, v. 12, n. 1, p. 01–36, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/polym12010028>

NARDELI, J. V. *et al.* Tannin: A natural corrosion inhibitor for aluminum alloys. **Progress in Organic Coatings**, v. 135, p. 368–381, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.porgcoat.2019.05.035>

NGUYEN, T. K. *et al.* Trigonometric-series solution for analysis of laminated composite beams. **Composite Structures**, v. 160, p. 142–151, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.compstruct.2016.10.033>

NIERO, M.; KALBAR, P. P. Coupling material circularity indicators and life cycle based indicators: A proposal to advance the assessment of circular economy strategies at the product level. **Resources, Conservation and Recycling**, v. 140, p. 305–312, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.10.002>

NISHIMURA, H. *et al.* Direct evidence for  $\alpha$  ether linkage between lignin and carbohydrates in wood cell walls. **Scientific Reports**, v. 8, n. 1, p. 01–11, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-018-24328-9>

NYAMWEYA, N. N. Applications of polymer blends in drug delivery. **Future Journal of**



**Pharmaceutical Sciences**, v. 7, n. 1, p. 01-15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1186/s43094-020-00167-2>

OOI, Z. X. *et al.* Tensile evaluation and thermal characteristics of polyvinyl alcohol film with varying oil palm ashes content. **Polymers and Polymer Composites**, v. 29, n. 1, p. 65–72, 2021.

OLIVEIRA, L. G. G. *et al.* Coville Estimation of the production of tannins from the bark of *Stryphnodendron*. **Agrarian Sciences Journal**, v. 10, n. 1, p. 36–44, 2018. Disponível em: <https://periodicos.ufmg.br/index.php/ccaufmg/article/view/3025>

ORTEGA-TORO, R. *et al.* Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films. **Food Hydrocolloids**, v. 38, p. 66–75, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.011>

PALAZOLO, G. G.; SOBRAL, P. A.; WAGNER, J. R. Dehydrated tofu whey as cryoprotectant in protein-stabilized oil-in-water emulsions. **LWT - Food Science and Technology**, v. 50, n. 2, p. 773–781, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2012.07.010>

PARK, S. Y. *et al.* Peracetic acid-induced kraft lignin solubilization and its characterization for selective production of macromolecular biopolymers. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 161, p. 1240–1246, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.041>

PASSERI, D. *et al.* Mechanical characterization of polymeric thin films by atomic force microscopy based techniques. **Analytical and Bioanalytical Chemistry**, v. 405, n. 5, p. 1463–1478, 2013. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s00216-012-6419-3>

PELLENZ, N. L. *et al.* Healing activity of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.), a Brazilian tannin-rich species: A review of the literature and a case series. **Wound Medicine**. Ed: Elsevier GmbH., 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.wndm.2019.100163>

QIN, K.; PARISI, C.; FERNANDES, F. M. Recent advances in ice templating: From biomimetic composites to cell culture scaffolds and tissue engineering. **Journal of Materials Chemistry B**, v. 9, n. 4, p. 889–907, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0tb02506b>

RAJHA, H. N. *et al.* Comparison of aqueous extraction efficiency and biological activities of polyphenols from pomegranate peels assisted by infrared, ultrasound, pulsed electric fields and high-voltage electrical discharges. **Innovative Food Science and Emerging Technologies**, v. 58, p. 01-09, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102212>

RANE, A. V. *et al.* Chapter 4 - Clay&ndash;Polymer Composites: Design of Clay Polymer Nanocomposite by Mixing. Ed: Elsevier Inc., 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-46153-5.00004-5>

REDDY, P. R. K. *et al.* Plant secondary metabolites as feed additives in calves for antimicrobial stewardship. **Animal Feed Science and Technology**, v. 264, p. 01-09, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.anifeedsci.2020.114469>

REHMAN, A. *et al.* Development of active food packaging via incorporation of biopolymeric nanocarriers containing essential oils. **Trends in Food Science and Technology**, v. 101, p. 106–121, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.001>

REZAEE, M. *et al.* Effect of organic additives on physiochemical properties and anti-oxidant

release from chitosan-gelatin composite films to fatty food simulant. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 114, n. 2017, p. 844–850, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2018.03.122>

RIBEIRO, A. M.; ESTEVINHO, B. N.; ROCHA, F. Preparation and Incorporation of Functional Ingredients in Edible Films and Coatings. **Food and Bioprocess Technology**, v. 14, n. 2, p. 209–231, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02528-4>

RICARDO, L. M. *et al.* Evidence of traditionality of Brazilian medicinal plants: The case studies of *Stryphnodendron adstringens* (Mart.) Coville (barbatimão) barks and *Copaifera spp.* (copaíba) oleoresin in wound healing. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 219, p. 319–336, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jep.2018.02.042>

RIZAL, S. *et al.* The role of cellulose nanofibrillated fibers produced with combined supercritical carbon dioxide and high-pressure homogenization process as reinforcement material in biodegradable polymer. **Polymer Composites**, v. 1, p. 1–14, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/pc.25935>

RODRIGUES MOTA, T. *et al.* Plant cell wall composition and enzymatic deconstruction. **AIMS Bioengineering**, v. 5, n. 1, p. 63–77, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.3934/bioeng.2018.1.63>

ROY, M. *et al.* Composite Reinforcement Architectures: A Review of Field-Assisted Additive Manufacturing for Polymers. **Journal of Composites Science**, v. 4, n. 1, p. 01, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.3390/jcs4010001>

SANTIAGO-MEDINA, F. *et al.* Lignin-derived non-toxic aldehydes for ecofriendly tannin adhesives for wood panels. **International Journal of Adhesion and Adhesives**, v. 70, p. 239–248, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2016.07.002>

SARTORI, C. J. *et al.* Tannin extraction and characterization of polar extracts from the barks of two Eucalyptus urophylla hybrids. **BioResources**, v. 13, n. 3, p. 4820–4831, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.15376/biores.13.3.4820-4831>

SARTORI, *et al.* Tannins gravimetric yield condensed in Anadenanthera peregrina bark in different diameter classes. **CERNE**, v. 20, n. 2, p. 239–244, 2014. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1590/01047760.201420021512>

SATTLER, K. Advances in engineering research. **Ed: Springer**, v. 29, 2019.

SENTHIL KUMAR, B.; PATCHIYAPPAN, K. M.; SENTHIL KUMAR, C. B. Process optimization of antimicrobial treatment on tencel knit fabrics using chitosan biopolymer. **Journal of Testing and Evaluation**, v. 50, n. 1, 2022. Disponível em: <https://doi.org/10.1520/JTE20200382>

SHARMA, B.; JAIN, P. Deciphering the advances in bioaugmentation of plastic wastes. **Journal of Cleaner Production**, v. 275, p. 01-16, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.123241>

SILVA, S. H. F.; EGÜÉS, I.; LABIDI, J. Industrial Crops & Products Liquefaction of Kraft lignin using polyhydric alcohols and organic acids as catalysts for sustainable polyols production. **Industrial Crops & Products**, v. 137, p. 687–693, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2019.05.075>

SINGH, A.; BANERJEE, R.. Value addition to soybean whey through microbial and enzymatic intervention. **Indian Journal of Biotechnology**, v. 17, n. 3, p. 397–401, 2018.

SOHNI, S. *et al.* Chitosan/nano-lignin based composite as a new sorbent for enhanced removal of dye pollution from aqueous solutions. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 132, p. 1304–1317, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.03.151>

SU, L. *et al.* Chitosan-riboflavin composite film based on photodynamic inactivation technology for antibacterial food packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 172, p. 231–240, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.056>

THAKUR, S. *et al.* Sustainability of bioplastics: Opportunities and challenges. **Current Opinion in Green and Sustainable Chemistry**, v. 13, p. 68–75, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.cogsc.2018.04.013>

TROGEN, M. *et al.* Cellulose-lignin composite fibres as precursors for carbon fibres . Part 1 – Manufacturing and properties of precursor fibres. **Carbohydrate Polymers**, v. 252, p. 01-33 , 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2020.117133>

UTRACKI, L. A.; WILKIE, C. A. Polymer blends handbook. **Polymer Blends Handbook**, v. 1, p. 1–2378, 2014. Disponível em: <https://doi.org/10.1007/978-94-007-6064-6>

VILAS, C.; MAURICIO-IGLESIAS, M.; GARCÍA, M. R. Model-based design of smart active packaging systems with antimicrobial activity. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 24, n. June 2019, p. 01-11, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100446>

VONG, W. C.; LIU, S. Q.. Biovalorisation of okara (soybean residue) for food and nutrition. **Trends in Food Science and Technology**, v. 52, p. 139–147, 2016. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2016.04.011>

WANG, K. *et al.* Advanced functional polymer materials. **Materials Chemistry Frontiers**, v. 4, n. 7, p. 1803–1915, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1039/d0qm00025f>

WANG, Q. *et al.* Design of NiCo<sub>2</sub>O<sub>4</sub> and SnO<sub>2</sub> heterostructure nanofiber and their low temperature ethanol sensing properties. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 791, p. 1025–1032, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.03.364>

WU, . *et al.* Health benefits of soy and soy phytochemicals. **AME Medical Journal**, v. 2, p. 162–162, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.21037/amj.2017.10.04>

WU, M. *et al.* Microplastics in waters and soils: Occurrence, analytical methods and ecotoxicological effects. **Ecotoxicology and Environmental Safety**, v. 202, p. 01-12, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2020.110910>

WU, Y. *et al.* Water-resistant hemp fiber-reinforced composites: In-situ surface protection by polyethylene film. **Industrial Crops and Products**, v. 112, p. 210–216, 2018. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2017.12.014>

XIAO, Y.. *et al.* Comprehensive evaluation of the role of soy and isoflavone supplementation in humans and animals over the past two decades. **Photother Research**, v. 33, n. 3, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/ptr.5966>

XU, F. Structure, ultrastructure, and chemical composition. **Ed. Elsevier**, 2010. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-444-53234-3.00002-X>

YOUSFI, M. In-situ nano-fibrillation of poly ( butylene succinate-co-adipate ) in isosorbide-based polycarbonate matrix . Relationship between rheological parameters and induced morphological and mechanical properties. **Polymer**, v. 217, p. 01-15, 2021. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2021.123445>

YUAN, S. *et al.* Polymeric composites for powder-based additive manufacturing: Materials and applications. **Progress in Polymer Science**, v. 91, p. 141–168, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.11.001>

ZEVALLOS TORRES, L. A. *et al.* Lignin as a potential source of high-added value compounds: A review. **Journal of Cleaner Production**, v. 263, p. 01-18, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121499>

ZHANG, Y. *et al.* From Biomass to Nanomaterials: A Green Procedure for Preparation of Holistic Bamboo Multifunctional Nanocomposites Based On Formic Acid Rapid Fractionation. **ACS Sustainable - Chemistry & Engineering**, v. 7, n. 7, p. 26592-6600, 2019. Disponível em: <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b05502>

ZHONG, Y. *et al.* Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. **Advanced Industrial and Engineering Polymer Research**, v. 3, n. 1, p. 27–35, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>

ZHOU, Y. *et al.* The impact of soy protein isolate-dextran conjugation on capsicum oleoresin (*Capsicum annuum L.*) nanoemulsions. **Food Hydrocolloids**, v. 108, p. 01-10, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2020.105818>

ZHU, J. *et al.* A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. **Progress in Energy and Combustion Science**, v. 76, p. 01-24, 2020. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.peccs.2019.100788>

**SEGUNDA PARTE – ARTIGO 01**

**ARTIGO 1 – Blendas e compósitos à base de isolado proteico de soja (IPS) contendo lignina *kraft* e taninos obtidos por *casting***

**(Artigo de acordo com as normas da revista *Composite Part A*)**

## ARTIGO 1

**Blendas e compósitos à base de isolado proteico de soja (IPS) contendo lignina *kraft* e taninos obtidos por *casting***

**FREITAS, A. J.<sup>1\*</sup>, SOUZA, N. L. V. S.<sup>2</sup>, SANTOS, V. W. R.<sup>2</sup>, SILVA, K. F.<sup>1</sup>, VALENTE, I. L.<sup>6</sup> DIAS, M. V.<sup>3</sup>, MARCONCINI, J. M.<sup>5</sup>, MORI, F. A.<sup>4</sup>**

**1-Programa de Pós-graduação em Engenharia de Biomateriais (PPGEB), Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), Brasil.**

**2-Departamento de Engenharia (DEG), Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), Brasil.**

**3-Departamento de Ciência dos Alimentos (DCA), Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), Brasil.**

**4-Departamento de Ciências Florestais (DCF), Universidade Federal de Lavras, Lavras (MG), Brasil.**

**5-Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, São Carlos (SP), Brasil.**

**6-Departamento de Engenharia Química (DEQ), Universidade Federal de Santa Maria (RS), Brasil.**

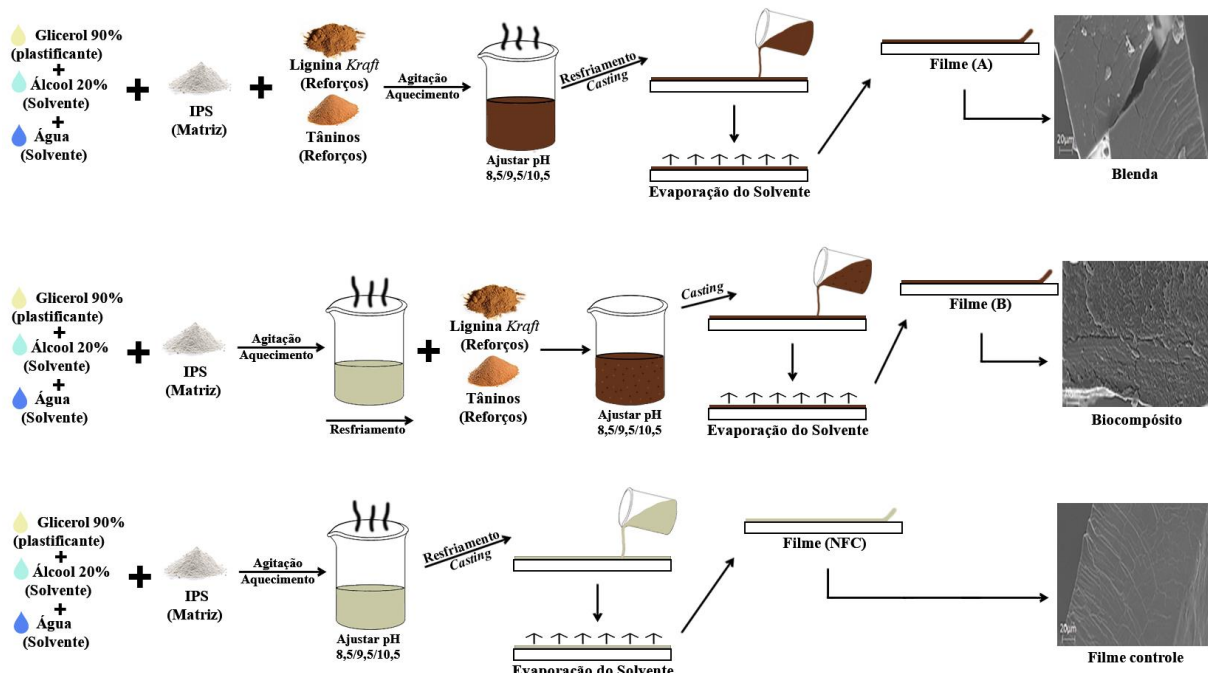
**\* Corresponding author. Tel.: +55 31 9 9880-1090**

**E-mail address: freitas.anderson01@gmail.com (FREITAS, A. J.).**

## Resumo

A procura por aplicações e inovações tecnológicas na área de biopolímeros para subprodutos da indústria estão em constante crescimento. O presente estudo preparou bioplásticos multifuncionais de Isolado Proteico de Soja (IPS) pelo método *casting*, com incorporação de taninos extraídos de *Stryphnodendron adstringens* e lignina kraft. Os filmes foram obtidos pela metodologia de compósitos e blendas biopoliméricas, preparados em três pH's (8.5, 9.5, 10.5) e caracterizados por Análise Termogravimétrica (TGA), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC), Espectroscopia de Infravermelho por Transformada de Fourier (FTIR), Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Permeabilidade ao Vapor d'Água (PVA), Atividade Antioxidante (DPPH), Ângulo de Contato com a Água (ACT), Energia Livre de Superfície (ENS), Molhabilidade (MLB), Tração e Punctura. Na análise MEV, ocorreu diferenças significativas entre as estruturas morfológicas dos tratamentos, sendo relevante o nível de ranhuras e rachaduras, encontradas em menor grau nos compósitos e em maior grau nos filmes controles. Nos testes de ENS, ACT e MLB os compósitos apresentaram um maior grau de hidrofobicidade e uma menor PVA quando comparados com os filmes de blendas e controle, respectivamente. Por outro lado, no DPPH as blendas apresentaram os melhores valores. Apesar disso, quando comparados os ensaios termoquímicos e espectroscópico não evidenciaram diferenças significativas entre as amostras. Os resultados apresentaram o potencial do método de *casting* para a produção de biopolímeros de IPS incorporados com taninos e lignina kraft, levando ao desenvolvimento de materiais multifuncionais como alternativa para embalagens sustentáveis.

**Palavras-chave:** Isolado Proteico de Soja, Lignina Kraft, Taninos, Casting.





## 1. Introdução

Inovação é a exploração de novas ideias com sucesso, seja pelo produto e/ou processo, remetendo um efeito possivelmente esperado de baixo custo do processamento, acesso a novos mercados, aumento de faturamento, aumento das margens de lucros, entre diversos benefícios<sup>[1]</sup>. Analisando essa procura por produtos inovadores, podemos enfatizar os polímeros biodegradáveis, por exemplo, o IPS de soja (Isolado Proteico de Soja).

O IPS de soja vem recebendo visibilidade devido à sua competência de aplicação em diversas esferas industriais, em razão da sua capacidade de gerar produtos/bioproductos que beneficiam o campo sustentável e que auxiliam para a proteção ambiental. Esse subproduto apresenta vantagens pertinentes a sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e por ser obtido a partir de fontes renováveis como, por exemplo, os polissacarídeos de leite de soja<sup>[2-4]</sup>. O IPS consiste em uma ascendente e promissora classe de biomateriais que atraem cada vez mais atenção de pesquisadores ao redor do mundo, por se tratar de uma alternativa sustentável aos tradicionais plásticos ou polímeros derivados do petróleo<sup>[5]</sup>.

Além desse insumo, o decorrente aumento no interesse em biomoléculas como a lignina e taninos vem crescendo, devido às suas propriedades de biodegradabilidade, origem renovável, excedente residual na indústria, disponibilidade de mercado e seu baixo custo<sup>[6-8]</sup>. Contudo, a aplicação comercial delas é extremamente limitada, pois estes materiais apresentam propriedades mecânicas, térmicas e físico-químicas bem inferiores, quando comparados a produtos obtidos de polímeros provenientes de fontes fósseis<sup>[9,10]</sup>. Apesar dos enormes potenciais, as tecnologias que utilizam a lignina e/ou os taninos não foram totalmente desenvolvidas e os materiais à base dessas biomoléculas, em especial a lignina residual do processo *kraft* e os taninos das cascas de *Stryphnodendron adstringens*, não vem sendo utilizada na geração de produtos com alto valor agregado em uma escala industrial<sup>[11]</sup>.

Os filmes biopoliméricos estão em crescente ascendência por possuírem diversas funções no setor industrial, principalmente na esfera de custos em embalagens alimentícias<sup>[12]</sup>. Materiais esses que podem possuir origem renovável e sustentável, competindo com o mercado de produtos fósseis. Numa visão geral, várias estratégias para promover melhorias nas propriedades desses filmes biodegradáveis vêm sendo adotadas, viabilizando estudos para a aplicação comercial de embalagens multifuncionais<sup>[13-17]</sup>.

Na formação de embalagens é muito comum utilizar o método de *casting* para obtenção do bioplástico<sup>[18]</sup>. Podendo ser obtido filmes finos<sup>[15,19,20]</sup> proveniente de técnicas de confecção como as blendas poliméricas e/ou compósitos poliméricos, a partir das misturas físicas de aditivos poliméricos/biopoliméricos (junção de dois ou mais biomoléculas, como os taninos, a lignina e o IPS). Cada vez mais vem sendo explorada essa área de tecnologia de embalagens, numa busca por materiais com maiores propriedades antioxidantes, aromatizantes, antimicrobianas, não absorvedores de oxigênio e com alta aplicabilidade comercial, garantindo a multifuncionalidade do produto final<sup>[21-26]</sup>.

Deste modo, o presente estudo tem por objetivo o desenvolvimento de filmes finos proveniente isolado proteico de soja, lignina *kraft* e taninos, obtidos através da metodologia *casting*, usando os conceitos de blendas e compósitos biopoliméricos. Buscando um material com características multifuncionais, tais como, presença de atividade antioxidante, baixa permeabilidade ao vapor de água, baixa molhabilidade e alta energia de superfície, diminuindo assim a degradabilidade do produto envolvido pelo material final.

## **2. Materiais e Métodos**

### **2.1 Materiais**

Isolado proteico de soro de soja (IPS) - (PROTIMARTI M90 IJ), com 91,60% de proteína em base seca, obtido pela Marsul Proteínas LTDA (Monte Negro/RS, BRA). O taninos (TAN) adquirido da espécie vegetal *Stryphnodendron*, extraído no Laboratório de Anatomia da Madeira da Universidade Federal de Lavras (Lavras/MG, BRA). Glicerol (90,0 %) advindo da Sigma Aldrich (Brasil) e Álcool Etílico Absoluto Comercial (99,5%), da empresa NEON. Lignina *kraft* doada pela empresa do ramo de papel e celulose e Água deionizada ( $\rho > 18,2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ) foi obtida por um sistema de purificação Barnstead Nanopure Diamond<sup>TM</sup> (Thermo Fisher Scientific Inc, EUA). Para o ajuste de pH, adição de Hidróxido de Sódio a 0,1M (Dinâmica Ltda. Brasil).

### **2.2 Preparação da solução filmogênica usando o método de *casting*: Filme controle (FC)**

Os filmes foram preparados segundo a metodologia *casting*, com adaptações<sup>[27]</sup>. Primeiramente, o solvente para solução filmogênica foi preparado com uma solução hidroalcoólica com 20% de álcool etílico. Para o filme controle (FC) foram pesados 5,0 g de IPS, 3,75g de solução de glicerol (90%) e aferido volume para 100 ml. Em seguida, a solução filmogênica foi agitada por 20 minutos em temperatura ambiente e depois conduzida ao banho-

maria, sob agitação lenta a 80 °C por 30 minutos. Finalizada esta etapa, a solução foi resfriada em banho de gelo até ~ 25 °C. Posteriormente, o valor do pH foi ajustado para pH 8,5, 9,5, e 10,5 com solução de NaOH (0,1 mol/L), distantes do ponto isoelétrico do IPS identificados com numeração 1, 2, 3 respectivamente<sup>[28]</sup>. Em seguida, foram vertidas em placas de vidro (290 mm × 280 mm × 50 mm) e secados em temperatura ambiente de 25 °C por 12 horas. Todos os filmes foram mantidos a uma umidade de  $50 \pm 5\%$  e  $23 \pm 2$  °C por 24 horas antes de qualquer teste de caracterização.

### **2.3 Preparação da solução filmogênica usando o método de *casting*: Metodologia blenda (A) e Metodologia Compósito (B)**

Para produção das blendas e compósitos, foram pesados 4,25 g de IPS, 0,5 g de taninos 0,25 g de lignina *kraft*, 3,75 g de solução de glicerol (90%) e aferido volume para 100 mL com solução hidroalcoólica com 20% de álcool etílico. Na metodologia de blendas (A), todos os sólidos foram adicionados desde o início do processo, enquanto na metodologia compósitos (B) os aditivos (taninos e lignina *kraft*) foram adicionados após o banho de gelo. O restante do processo de produção foi realizado conforme o filme controle.

## **2.4 Caracterização dos Filmes**

### **2.4.1 Propriedades Mecânicas**

A análise da espessura dos filmes foi realizada medindo em 3 localizações diferentes na amostra com auxílio micrômetro digital (precisão 0.001mm; Mitutoyo Sul Americana, Suzano, SP, Brasil). As propriedades mecânicas das amostras foram medidas em analisador de textura (Stable Microsystems, model TATX2i, Inglaterra) de acordo com a ASTM D882-0219. Cinco repetições foram realizadas para cada composição do filme, e os valores médios foram relatados. As amostras foram preparadas em tiras (100 mm x 10 mm), fixadas pelas extremidades no suporte de sonda, utilizando uma velocidade de separação de  $2 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$  até a ruptura. Foi utilizada célula de carga de 1 kN, de modo a classificar as propriedades do material e verificar a integridade estrutural dos filmes. Nos ensaios de tração foram obtidos valores de resistência à tração (RT), módulo de Young (MY) e alongamento até ruptura (A). Os ensaios foram realizados sob temperatura ambiente constante.

O ensaio de punctura foi realizado no texturômetro (Stable Microsystems, modelo TATX2i, Inglaterra). Os filmes foram cortados em quadrados de  $9 \text{ cm}^2$  e fixados em um suporte com orifício central com 2,1 cm de diâmetro. Uma sonda esférica de 5,0 mm de diâmetro (sonda P/5S) foi introduzida perpendicularmente à superfície da película a uma velocidade constante de 0,8 mm/s até a sonda passar através do filme. Através do Software Exponent Lite, (versão

6,1,11,0, nº licença: 5173-14273109-19689) calculou-se a força no ponto de ruptura (FP, N) e a deformação (DP, mm) no ponto de ruptura. Foram testados cinco corpos de prova para cada filme.

#### **2.4.2 Análise Termogravimétrica (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)**

A análise termogravimétrica (TGA) busca os pontos de quebra de interações moleculares e degradabilidade do material em altas temperaturas, esse processo foi realizado com o instrumento Q500 (TA Inc., New Castle, DE). Cerca de 5,0 mg de amostra foram aquecidos desde a temperatura ambiente (25 °C) até 800 °C a uma taxa de aquecimento de 10 °C / min sob uma atmosfera de nitrogênio (50 mL.min<sup>-1</sup>). Cada amostra foi testada três vezes e a média dos resultados relatada.

A análise de calorimetria exploratória diferencial (DSC) foi feita em equipamento Q100 (TA Instruments, New Castle, DE, USA). As amostras de 6,0 mg foram submetidas às rampas de aquecimento/resfriamento/aquecimento entre -50 °C e 150 °C, a uma taxa de 10 °C/min sob atmosfera de nitrogênio. Foi determinada temperatura de transição vítrea (T<sub>g</sub>) e temperatura de fusão das amostras (T<sub>m</sub>).

#### **2.4.3 Espectroscopia Vibracional FTIR com Refletância Total Atenuada**

Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR-ATR) com Refletância Total Atenuada dos filmes foi medida em espectrofotômetro *Bruker Alpha II*. Amostras de cada filme foram utilizadas para a realização de 64 varreduras na faixa média do infravermelho (4000 a 400 cm<sup>-1</sup>), com resolução espectral de 4 cm<sup>-1</sup> para obtenção dos espectros. Com o intuito de aferir as principais ligações detectadas na formação estrutural do biopolímero.

#### **2.4.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)**

As amostras com aproximadamente 5 mm de espessura foram colocadas em “*stubs*” com fita de carbono e revestidas em ouro, sob vácuo por 180 segundos. Para se obter as micrografias de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) foi utilizado o equipamento LEO EVO 40 (Zeiss, Cambridge, Inglaterra), com voltagem de aceleração de 10 kV. Para aferir as propriedades e uniformidade do filme obtido foi realizada análise da superfície e do interior via fratura criogênica.

#### 2.4.5 Análise de Hidrofobicidade (ACT), Energia Livre de Superfície (ENS) e Molhabilidade (MLB)

As determinações de ângulo de contato, molhabilidade e energia livre superficial foram realizadas no equipamento KRUSS Drop Shape Analyzer, modelo DSA 25B. Os valores de contribuição polar e dispersiva para a energia superficial ( $\text{mN}\cdot\text{m}^{-1}$ ) dos filmes foram medidos pelos ângulos de contato formados pela água destilada, etilenoglicol, glicerol, 1-brononaftaleno e diodo-metano. A molhabilidade foi obtida pela medida do ângulo de contato formado pelas gotas de água destilada sobre a superfície dos filmes em 5' e 60'. O ângulo de contato e a energia superficial foram obtidos por meio do software Advance, utilizando o método Owens, Wendt, Rabel e Kaelble (OWRK).

#### 2.4.6 Avaliação da Atividade Antioxidante (DPPH)

O ensaio DPPH é baseado na taxa de sequestro de radicais livres instáveis, onde no meio o reagente 2,2-difenil-1-picril-hidrazil (DPPH) se complexa e apresenta coloração. Uma alíquota de 0,5 mL da solução de extrato de filme foi misturada com 3,5 mL de solução metanol DPPH (25 mg/L), para aferir a suas propriedades antioxidantes do biopolímero obtido<sup>[29]</sup> (FASIKU et al., 2020). A absorvância será medida a 517 nm após reagindo por 30 min no escuro. A atividade antioxidante (AA) foi calculada da seguinte forma:

$$AA (\%) = (A_{\text{controle}} - A_{\text{amostra}}) / (A_{\text{controle}}) \times 100$$

Onde  $A_{\text{controle}}$  é a absorvância da amostra contendo somente IPS<sup>[29,30]</sup>.

#### 2.4.7 Avaliação da Permeabilidade ao Vapor d'água (PVA)

Já para o teste de PVA foi utilizado o método gravimétrico, de acordo com ASTM E-96-16<sup>[31]</sup>. As amostras de filme foram seladas em cápsulas de vidro âmbar (área efetiva de filme de  $0,000866 \text{ m}^2$ ) contendo sílica gel (dessecante com 0% de índice de umidade). Em seguida, as cápsulas foram condicionadas em dessecadores herméticos a 25 °C e 75% de umidade relativa. As cápsulas foram pesadas periodicamente por 7 dias em intervalos de 24 h.

A partir dos dados foi calculado o TPVA e PVA foi calculado da seguinte forma:

$$TPVA = \Delta m / (A \times \Delta t)$$

$$PVA = TPVA \times \Phi / \Delta p$$

Onde TPVA é a taxa de transmissão de vapor de água, PVA é permeabilidade de vapor d'água.  $\Delta t$  é a mudança de massa do copo versus o tempo ( $\text{g} \times \text{s}^{-1}$ ), A é a área efetiva do filme

(m<sup>2</sup>),  $\Phi$  é a espessura do filme (m) e  $\Delta p$  é diferença de pressão parcial de vapor d'água entre os filmes (Pa).

#### 2.4.8 Análise Estatística

A análise dos resultados dos testes quantitativos foi utilizada análise de variância e as médias foram comparadas entre si, pelo teste de *Scott-Knott*, para avaliar médias diferentes significativamente ( $p < 0,05$ ), pelo software SISVAR<sup>®</sup> [32].

### 3. Resultados e Discussão

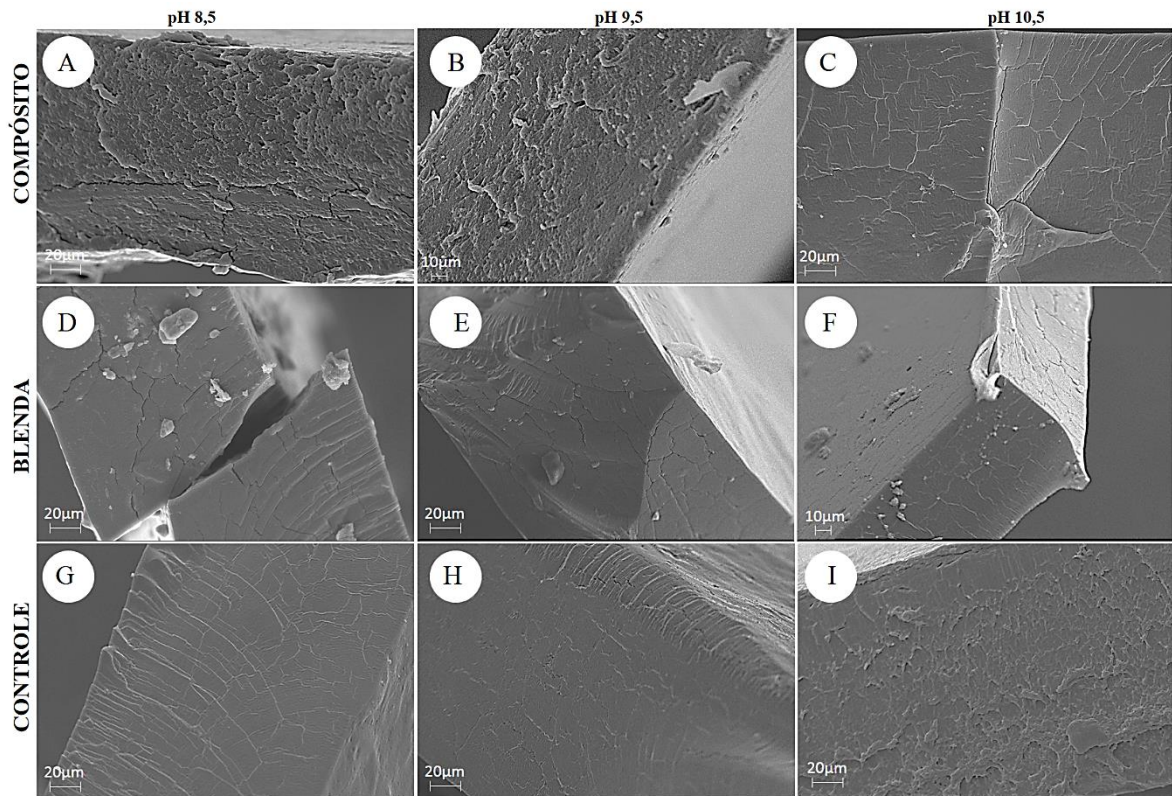
#### 3.1 Morfologia dos Filmes (MEV)

Nas micrografias de fratura (Figura 01), observa-se diferenças significativas entre as estruturas morfológicas dos tratamentos. Dado que as rachaduras foram apresentadas em maior grau nos filmes controles, grau intermediário nas blendas e em menor grau nos compósitos. Com isso, a adição de biomoléculas ao meio filmogênico foi relevante, ao alterar as propriedades de empacotamento e a disposição da homogeneidade das amostras.

As blendas e compósitos apresentaram menores índices de ranhuras e rachaduras quando comparados com o filme controle e diferentes pH's. Na faixa de pH 8.5 os filmes no geral apresentaram melhores índices homogeneidades, como visto em outros estudos<sup>[33-36]</sup>.

As análises de superfície dos filmes apresentaram uma estrutura homogênea, sem a presença de poros na superfície do filme, que sugere um empacotamento ordenado das partículas no sistema nas metodologias de blendas e compósitos propostas quando comparadas com o filme controle.

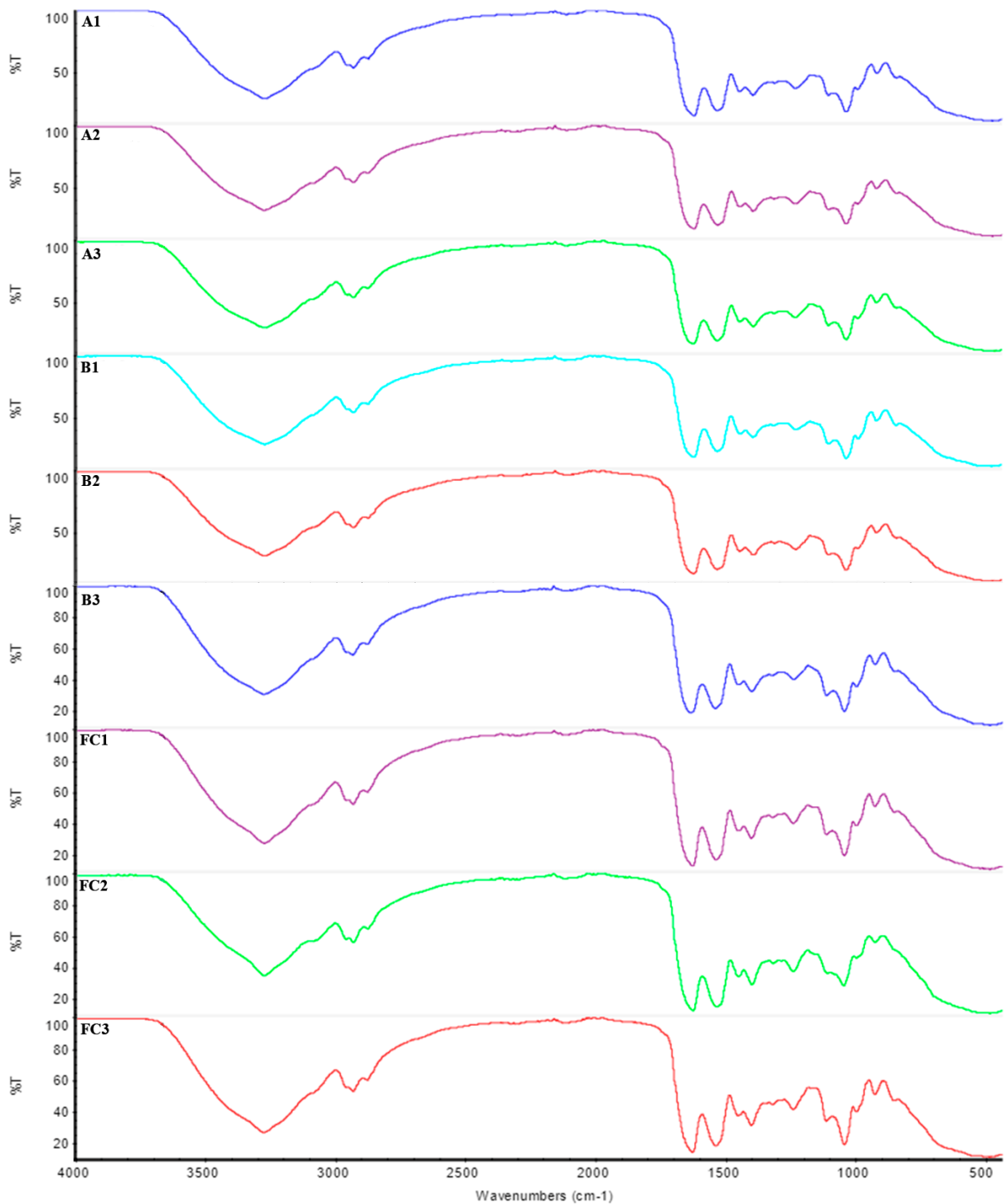
Figura 01 - Micrografias de Fratura dos filmes no aumento de 1000x



### 3.2 Espectroscopia FTIR de Filmes

Nos espectros gerados dos diferentes tratamentos (Figura 02) constatou uma elevada semelhança, sem o aparecimento de diferentes bandas de absorção entre elas, mesmo quando adicionados os aditivos propostos em diferentes metodologias. Esse resultado pode ser devido as altas taxas de presença de matriz de IPS, não sendo diferença significativa entre as amostras<sup>[37,38]</sup>.

Figura 02 - Espectros de FTIR dos filmes em suas diferentes metodologias



Legenda: FC1= Filme Controle pH 8,5; FC2= Filme Controle pH 9,5; FC3= Filme Controle pH 10,5; A1 = Filme Blenda pH 8,5; A2= Filme Blenda pH 9,5; A3= Filme Blenda pH 10,5; B1= Filme Compósito pH 8,5; B2= Filme Compósito pH 9,5; B3= Filme Compósito pH 10,5.

Apesar disso, os espectros das amostras apresentaram picos característicos em  $3270\text{ cm}^{-1}$  (estiramento de deformação axial de O-H e N-H), associado às vibrações O-H dos compostos



fenólicos presentes nos compostos tânicos e terminais aminos da proteína<sup>[39,40]</sup>; em 2937  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial de C-H), está relacionada ao deslocamento da banda C-H, esse comportamento pode ser a relação da interação entre a matriz e seus aditivos<sup>[41]</sup>.

Em 1630  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial de C=O, oriundo de amidas I), característica das estruturas de folhas  $\beta$  ligadas por interações de hidrogênio na matriz de IPS<sup>[37]</sup>. Essas são abundantes em filmes finos, conforme estudos que relatam em sua composição a presença de proteínas globulares processadas<sup>[40,42,43]</sup>; em 1536-1233  $\text{cm}^{-1}$  (deformação axial de C-N ou deformação angular de N-H), estão associadas as vibrações do anel aromático, presente nas macromoléculas e interações entre a matriz e os aditivos<sup>[40]</sup> e em 1039  $\text{cm}^{-1}$  pode estar relacionada a deformação C-H presente nas estruturas hidrocarbônicas no sistema, ou alongamento de C-O, que se deve a um leve deslocamento das bandas do glicerol<sup>[41,44]</sup>.

A análise FTIR das amostras permitiram a observação de bandas características de grupos amidas, presentes principalmente nas estruturas proteicas derivadas das ligações peptídicas. Também dos grupos carbonilas presentes nos taninos e na matriz, que possivelmente interagem com as hidroxilas e amins presentes no sistema e proporcionando ligações amida I (alongamento de C-O)<sup>[43,45,46]</sup>.

### 3.3 Análise Termogravimétrica (TGA)

Na análise TGA, todas as amostras apresentaram 03 estágios de perda de massa (Tabela 01), onde o primeiro estágio (30 °C a 190 °C) seria de perda de água e resíduos de ácidos orgânicos<sup>[44]</sup>, por meio de quebras de ligações de hidrogênio entre os grupamentos presentes do sistema e hidroxilas. Neste estágio os filmes obedeceram uma homogeneização de perda de massa de aproximadamente 10% em todas as amostras<sup>[47,48]</sup>.

Já no segundo estágio (190 °C a 580 °C) todas as amostras apresentaram uma perda significativa de aproximadamente de 60% de massa. A perda é oriunda da degradação do glicerol, matriz de IPS<sup>[44]</sup> e anéis fenólicos presentes no sistema e decomposição de grupamentos esteroidais pela quebra de ligações amidas<sup>[47,48]</sup>.

No terceiro (580 °C a 800 °C), seria com relação a perda de massa referente às proteínas<sup>[44,47,48]</sup>, onde nos compósitos e filmes controles apresentaram o menor grau de perda de massa (2%), quando comparadas as blendas (~15%), devido a conjugação que ocorre no processo de formação de blendas<sup>[49,50]</sup>.

Nesse último estágio, a temperatura corresponde à carbonização e chegando ao estágio de resíduos dos filmes submetidos a análise. Os filmes compósitos apresentaram a maior taxa de resíduos estáveis, cerca de 25%, quando comparados ao filme controle de 20% e blendas de

15%. Esses resultados podem indicar que o tratamento A gera filmes mais susceptíveis a degradação<sup>[51-53]</sup>.

Tabela 01 - Análises Termogravimétricas (TGA e DSC)

Tratamentos	FT (°C)	PM (%)	RE (%)	Tg (°C)	Tm (°C)
<b>FC1</b>	30 a 190	10,05	19,58	-38,46	93,72
	190 a 580	64,06			
	580 a 800	2,98			
<b>FC2</b>	30 a 190	10,60	20,15	-33,80	89,83
	190 a 580	65,67			
	580 a 800	2,64			
<b>FC3</b>	30 a 190	10,19	20,75	-36,18	82,32
	190 a 580	66,13			
	580 a 800	2,52			
<b>A1</b>	30 a 190	12,30	14,94	-36,40	82,31
	190 a 580	60,70			
	580 a 800	17,28			
<b>A2</b>	30 a 190	12,93	11,47	-35,96	79,43
	190 a 580	59,23			
	580 a 800	15,68			
<b>A3</b>	30 a 190	11,06	15,18	-35,21	74,85
	190 a 580	57,63			
	580 a 800	9,63			
<b>B1</b>	30 a 190	10,83	23,09	-36,74	82,72
	190 a 580	60,85			
	580 a 800	2,95			
<b>B2</b>	30 a 190	11,17	25,47	-36,65	83,72
	190 a 580	59,53			
	580 a 800	2,98			
<b>B3</b>	30 a 190	10,65	26,84	-35,43	83,43
	190 a 580	58,71			
	580 a 800	2,93			

FC1= Filme Controle pH 8,5; FC2= Filme Controle pH 9,5; FC3= Filme Controle pH 10,5; A1 = Filme Blenda pH 8,5; A2= Filme Blenda pH 9,5; A3= Filme Blenda pH 10,5; B1= Filme Compósito pH 8,5; B2= Filme Compósito pH 9,5; B3= Filme Compósito pH 10,5; FT= Faixa de Temperatura; PM = Perda de Massa; RE= Resíduo Estável a 800 °C; Tg= Temperatura de Transição Vítrea; Tm= Temperatura de Fusão Cristalina.

### 3.4 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas de DSC mostram as informações sobre miscibilidade dos componentes da mistura, por meio da análise das mudanças na temperatura de fusão ( $T_m$ ) e temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) em função da composição<sup>[54-57]</sup>, como apresentados na Tabela 01.

Vale ressaltar, que as amostras sofreram degradação térmica por volta de 150 °C, o que levou o experimento a realizar somente uma rampa de aquecimento de -50 °C a 150 °C para aferir suas respectivas temperaturas de transição vítrea e temperaturas de fusão.

Dada a análise de DSC, pode-se observar uma homogeneidade das amostras, independente do tratamento realizado, onde as temperaturas de transição vítrea ( $T_g$ ) giram em torno de -36,0 °C e as temperaturas de fusão ( $T_m$ ) giram em torno de 85,0 °C. Assim, não demonstrando evidências significativas entre as amostras, corroborando com os resultados espectroscópicos.

Contudo, ocorreu uma pequena variação em relação aos pH's de cada tratamento no quesito  $T_m$ , onde obedeceu a regra de quanto maior o pH, menor a  $T_m$  da amostra. Essa queda de temperatura pode ser atribuída às interações entre o grupo carbonila e os grupamentos hidroxilas (-OH) e amino (-NH<sub>2</sub>) presentes no sistema, ocasionando uma redução da cristalinidade dos filmes em relação aos tratamentos sofridos<sup>[58-61]</sup>.

Foi relatado que o aumento do conteúdo de glicerol diminui a  $T_g$  porque a matriz polimérica se torna menos densa e a mobilidade das cadeias poliméricas é facilitada com a adição de plastificante<sup>[62]</sup>. Entretanto, comparando as  $T_g$ 's dos filmes foi detectado uma relação de quanto maior o pH, menor a  $T_g$ <sup>[63,64]</sup>. Mas já nesse caso, o aumento da  $T_g$  é resultado da diminuição do espaço disponível para o movimento molecular.

Logo, com o aumento de pH's favoreceu um maior microestado das moléculas no sistema (devido ao ajuste de solução), levando a uma elevação no espaço cinético do microambiente e proporcionando um maior empacotamento a nível de interações<sup>[65]</sup>.

### 3.5 Análise de Polaridade dos Filmes (ACT, ENS e MLB)

Pela análise de variância, o fator tratamento foi significativo ( $p < 0,05$ ) para todas as variáveis dos ensaios de polaridade. O ângulo de contato (ACT), molhabilidade (MLB) e a energia livre de superfície (ENS) podem ser observadas na Tabela 02.

Na análise de ACT podemos juntamente com a MLB indicar a capacidade da superfície de se umedecer<sup>[66]</sup>. Um ângulo abaixo de 90° implica em uma baixa tensão superficial e quanto menor a molhabilidade mais hidrofóbica será a superfície. Logo, os filmes apresentaram

características hidrófilas ( $< 90^\circ$ ), mas os compósitos apresentaram ângulos mais próximos da hidrofobicidade<sup>[67]</sup>, seguido pelas blendas e o filme controle. Estudos relatam que dependendo do tipo de solvente ocorre a influência significativa nas propriedades dos filmes quando ele contém lignina<sup>[68]</sup>.

Em virtude da elevação de pH no sistema, decorre um aumento da hidrofobicidade das amostras, quando comparadas dentro do mesmo tratamento. Contudo, no quesito MLB os filmes não apresentaram uma diferença discrepante de resultados, apresentando baixos coeficientes. Todavia, os compósitos obtiveram um melhor desempenho, demonstrando um aumento na hidrofobicidade da superfície, quando comparadas as blendas e principalmente ao filme controle, respectivamente<sup>[47]</sup>.

As evidências obtidas através do ACT e MLB<sup>[69]</sup> podem ser confirmadas através do teste de ENS, onde as taxas dos componentes apolares podem ser aferidas quando o filme foi exposto a diversos agentes polares e apolares, e sua combinação proporcionou as taxas de ENS das amostras (TABELA 01). Logo, ao analisar a coluna de caráter apolar podemos observar que o tratamento compósito possui uma maior ENS hidrofóbica, acompanhado das blendas e sucessivamente do filme controle, possivelmente causado pelas ligações de hidrogênio entre o IPS e os aditivos<sup>[44,68]</sup>.

Assim, a adição de cargas influencia nas características de hidrofobicidade dos filmes, proporcionando uma melhora para suas propriedades, favorecendo a repulsão com moléculas polares e deixando o material menos hidrofílico, conveniente para o mercado de embalagens<sup>[70-72]</sup>.

Tabela 02 - Análise de Ângulo de Contato, Molhabilidade, Análise de Energia Livre de Superfície e Hidrofobicidade

Tratamentos	EA (mm)	ACT [°]	MLB [°]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]	ENS [mN/m]
					Dispersão	Água	1-Bromonaftaleno	Diiodometano	Etilenoglicol	Glicerol
<b>FC1</b>	0,211 ± 0,96 <sup>a</sup>	59,32 ± 0,49 <sup>c</sup>	0,06 ± 0,02 <sup>a</sup>	33,94 ± 0,66 <sup>e</sup>	20,32 ± 0,31 <sup>c</sup>	70,23 ± 0,37 <sup>a</sup>	44,28 ± 0,67 <sup>c</sup>	56,26 ± 0,59 <sup>a</sup>	58,97 ± 0,34 <sup>b</sup>	75,76 ± 2,61 <sup>e</sup>
<b>FC2</b>	0,213 ± 0,84 <sup>a</sup>	48,38 ± 0,73 <sup>c</sup>	0,15 ± 0,03 <sup>c</sup>	40,04 ± 0,93 <sup>c</sup>	20,50 ± 0,39 <sup>c</sup>	47,00 ± 0,27 <sup>e</sup>	50,06 ± 1,21 <sup>a</sup>	54,40 ± 0,08 <sup>b</sup>	45,40 ± 0,68 <sup>e</sup>	88,90 ± 0,81 <sup>a</sup>
<b>FC3</b>	0,212 ± 0,87 <sup>a</sup>	39,84 ± 0,39 <sup>c</sup>	0,08 ± 0,01 <sup>b</sup>	42,17 ± 0,94 <sup>b</sup>	20,27 ± 0,59 <sup>c</sup>	63,58 ± 0,78 <sup>b</sup>	50,39 ± 0,66 <sup>a</sup>	54,82 ± 0,91 <sup>b</sup>	46,21 ± 0,66 <sup>e</sup>	85,17 ± 1,91 <sup>b</sup>
<b>A1</b>	0,122 ± 0,65 <sup>b</sup>	56,41 ± 0,98 <sup>b</sup>	0,09 ± 0,03 <sup>b</sup>	29,31 ± 0,85 <sup>f</sup>	24,04 ± 0,10 <sup>b</sup>	65,49 ± 1,10 <sup>b</sup>	51,02 ± 0,12 <sup>a</sup>	47,48 ± 0,41 <sup>f</sup>	67,42 ± 0,68 <sup>a</sup>	83,39 ± 0,68 <sup>c</sup>
<b>A2</b>	0,125 ± 0,59 <sup>b</sup>	57,91 ± 0,87 <sup>b</sup>	0,09 ± 0,01 <sup>b</sup>	40,19 ± 0,39 <sup>c</sup>	25,62 ± 0,86 <sup>b</sup>	53,59 ± 0,55 <sup>d</sup>	50,84 ± 0,27 <sup>a</sup>	47,79 ± 0,38 <sup>f</sup>	55,58 ± 1,06 <sup>c</sup>	83,40 ± 1,39 <sup>c</sup>
<b>A3</b>	0,123 ± 0,51 <sup>b</sup>	59,19 ± 0,74 <sup>b</sup>	0,13 ± 0,03 <sup>c</sup>	45,05 ± 0,87 <sup>a</sup>	24,68 ± 0,41 <sup>b</sup>	48,01 ± 0,72 <sup>e</sup>	50,52 ± 0,72 <sup>a</sup>	53,12 ± 0,93 <sup>c</sup>	56,11 ± 0,83 <sup>c</sup>	79,55 ± 1,24 <sup>d</sup>
<b>B1</b>	0,135 ± 0,53 <sup>c</sup>	67,32 ± 0,53 <sup>a</sup>	0,06 ± 0,03 <sup>a</sup>	38,73 ± 0,78 <sup>d</sup>	30,41 ± 0,60 <sup>a</sup>	59,78 ± 0,57 <sup>c</sup>	48,27 ± 0,11 <sup>b</sup>	50,63 ± 0,52 <sup>d</sup>	57,65 ± 0,72 <sup>b</sup>	82,79 ± 1,84 <sup>c</sup>
<b>B2</b>	0,133 ± 0,51 <sup>c</sup>	66,67 ± 0,99 <sup>a</sup>	0,10 ± 0,01 <sup>c</sup>	49,17 ± 0,96 <sup>a</sup>	30,28 ± 0,69 <sup>a</sup>	55,77 ± 0,31 <sup>d</sup>	48,52 ± 0,90 <sup>b</sup>	49,23 ± 0,34 <sup>e</sup>	57,04 ± 0,98 <sup>b</sup>	83,58 ± 1,13 <sup>c</sup>
<b>B3</b>	0,136 ± 0,58 <sup>c</sup>	64,56 ± 0,65 <sup>a</sup>	0,05 ± 0,02 <sup>a</sup>	43,45 ± 0,53 <sup>b</sup>	30,52 ± 0,46 <sup>a</sup>	53,68 ± 0,77 <sup>d</sup>	42,65 ± 0,41 <sup>d</sup>	50,51 ± 0,42 <sup>d</sup>	51,43 ± 0,91 <sup>d</sup>	83,78 ± 1,48 <sup>c</sup>

<sup>a, b, c, d, e, f</sup> Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de *Scott-Knott* ( $p < 0,05$ ). FC1= Filme Controle pH 8,5; FC2= Filme Controle pH 9,5; FC3= Filme Controle pH 10,5; A1 = Filme Blenda pH 8,5; A2= Filme Blenda pH 9,5; A3= Filme Blenda pH 10,5; B1= Filme Compósito pH 8,5; B2= Filme Compósito pH 9,5; B3= Filme Compósito pH 10,5; EA= Espessura da Amostra; ACT = Ângulo de Contato; MLB= Molhabilidade; ENS= Energia Livre de Superfície.

Tabela 03 - Propriedades mecânicas, Permeabilidade a Vapor d'água e Avaliação da Atividade Antioxidante

Tratamentos	EA (mm)	MY (MPa)	A (%)	RT (Mpa)	F (N)	DP (mm)	PVA ( $g/Pa \cdot s \cdot m^2$ ) $10^7$	DPPH (%)
<b>FC1</b>	0,211 ± 0,96 <sup>a</sup>	28,681 ± 1,57 <sup>c</sup>	93,234 ± 1,37 <sup>b</sup>	2,053 ± 0,03 <sup>c</sup>	11,734 ± 0,39 <sup>c</sup>	09,535 ± 0,69 <sup>b</sup>	6,43 ± 0,24 <sup>a</sup>	25,85 ± 0,98 <sup>h</sup>
<b>FC2</b>	0,213 ± 0,84 <sup>a</sup>	19,896 ± 1,32 <sup>d</sup>	97,022 ± 1,47 <sup>b</sup>	1,560 ± 0,07 <sup>d</sup>	11,047 ± 0,48 <sup>c</sup>	07,099 ± 0,53 <sup>c</sup>	6,82 ± 0,66 <sup>a</sup>	27,49 ± 0,43 <sup>g</sup>
<b>FC3</b>	0,212 ± 0,87 <sup>a</sup>	15,240 ± 1,56 <sup>d</sup>	108,19 ± 1,85 <sup>a</sup>	2,204 ± 0,10 <sup>c</sup>	14,342 ± 0,74 <sup>b</sup>	12,857 ± 0,29 <sup>a</sup>	6,97 ± 0,32 <sup>a</sup>	31,58 ± 0,73 <sup>f</sup>
<b>A1</b>	0,122 ± 0,65 <sup>b</sup>	46,692 ± 1,21 <sup>b</sup>	82,904 ± 2,14 <sup>c</sup>	3,099 ± 0,18 <sup>b</sup>	13,214 ± 0,19 <sup>b</sup>	08,182 ± 0,12 <sup>b</sup>	3,41 ± 0,45 <sup>b</sup>	60,63 ± 0,45 <sup>d</sup>
<b>A2</b>	0,125 ± 0,59 <sup>b</sup>	44,556 ± 1,86 <sup>b</sup>	85,835 ± 1,33 <sup>c</sup>	3,387 ± 0,19 <sup>b</sup>	12,855 ± 0,54 <sup>b</sup>	09,155 ± 0,78 <sup>b</sup>	3,68 ± 0,29 <sup>b</sup>	69,87 ± 0,52 <sup>c</sup>
<b>A3</b>	0,123 ± 0,51 <sup>b</sup>	40,035 ± 1,49 <sup>b</sup>	68,051 ± 2,58 <sup>e</sup>	3,144 ± 0,47 <sup>b</sup>	18,228 ± 0,83 <sup>a</sup>	10,902 ± 0,43 <sup>b</sup>	3,63 ± 0,06 <sup>b</sup>	71,46 ± 0,44 <sup>b</sup>
<b>B1</b>	0,135 ± 0,53 <sup>c</sup>	58,079 ± 1,02 <sup>a</sup>	81,262 ± 1,73 <sup>c</sup>	3,752 ± 0,19 <sup>a</sup>	08,401 ± 0,29 <sup>d</sup>	05,174 ± 0,28 <sup>d</sup>	1,83 ± 0,38 <sup>c</sup>	57,63 ± 0,61 <sup>e</sup>
<b>B2</b>	0,133 ± 0,51 <sup>c</sup>	55,254 ± 1,09 <sup>a</sup>	75,448 ± 1,50 <sup>d</sup>	3,871 ± 0,35 <sup>a</sup>	07,590 ± 0,87 <sup>d</sup>	05,527 ± 0,37 <sup>d</sup>	1,92 ± 0,28 <sup>c</sup>	60,37 ± 0,64 <sup>d</sup>
<b>B3</b>	0,136 ± 0,58 <sup>c</sup>	50,721 ± 1,07 <sup>a</sup>	73,006 ± 0,80 <sup>d</sup>	3,994 ± 0,14 <sup>a</sup>	16,583 ± 0,86 <sup>a</sup>	08,312 ± 0,94 <sup>b</sup>	2,02 ± 0,33 <sup>c</sup>	73,47 ± 0,29 <sup>a</sup>

<sup>a, b, c, d, e, f, g, h</sup> Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de *Scott-Knott* ( $p < 0,05$ ). FC1= Filme Controle pH 8,5; FC2= Filme Controle pH 9,5; FC3= Filme Controle pH 10,5; A1 = Filme Blenda pH 8,5; A2= Filme Blenda pH 9,5; A3= Filme Blenda pH 10,5; B1= Filme Compósito pH 8,5; B2= Filme Compósito pH 9,5; B3= Filme Compósito pH 10,5; EA= Espessura da Amostra; RT= Resistência à Tração; A= Alongamento; MY= Módulo de Young; F= Força do ponto de Ruptura na Punctura; DP= Deformação no ponto de Ruptura da Punctura; PVA= Permeabilidade a Vapor d'Água; DPPH= Atividade Antioxidante.

### 3.6 Propriedades Mecânicas dos Filmes

Pela análise de variância, o fator tratamento foi significativo ( $p < 0,05$ ) para todas as variáveis dos ensaios mecânicos. A resistência à tração (RT), alongamento (A), módulo de Young (MY), força do ponto de ruptura na punctura (F) e a deformação no ponto de ruptura da punctura (DP) estão representados na Tabela 03.

O ajuste do pH para um meio mais alcalino provocou um aumento na ductibilidade (A) das amostras, independente do tratamento. Além disso, provocou uma menor interação das ligações intermoleculares, conseqüentemente, diminuíram o MY e homogeneizaram as amostras com relação ao RT. Mas relacionando os tratamento dos filmes, os compósitos se destacam consideravelmente, no quesito RT e MY quando comparado as blendas e aos FC's. Normalmente, a polimerização ajuda a formar uma rede que potencialmente reduz o alongamento e aumenta a RT, melhorando as propriedades mecânicas gerais<sup>[67,73]</sup>.

O aumento de RT e MY nos compósitos podem ser advindos da transferência efetiva da tensão da matriz para as partículas, o que se manifesta como propriedades mecânicas aprimoradas<sup>[74]</sup>, visto nas micrografias dos filmes B. Tais características se devem em razão da maior flexibilidade da cadeia e uma maior dificuldade de empacotamento regular ou ordenado dos filmes, predominando, as características de uma fase amorfa, atribuídos à ligação de hidrogênio e às estruturas obtidas entre a carga de aditivos aplicada e a matriz<sup>[67]</sup>.

Esse mesmo comportamento pode ser observado em compósitos híbridos biodegradáveis à base de matriz de biopolímeros e lignina como reforço, onde os mesmos apresentaram um aumento no RT e MY de suas amostras<sup>[73,75]</sup>. No MY, que descreve a rigidez do material, os valores dos compósitos apresentaram um aumento comparado com as blendas e o FC respectivamente. Mostrando assim, que os FC's seriam mais flexíveis, o que favorece a recuperação de energia e absorção na deformação elástica do filme exposto ao teste.

No quesito alongamento as blendas apresentaram um melhor resultado, propiciando um material mais dúctil do que os compósitos, porém inferior ao filme controle. A adição de cargas não foi interessante para alongamento à ruptura, exceto no pH 10.5, onde o compósito apresentou um aumento significativo em relação à blenda do mesmo pH. Estudos similares afirmam, que a adição de rutina (biomolécula similar aos taninos) aos filmes de proteína produziu uma estrutura mais compacta, devido as possíveis interações entre o composto fenólico e as proteínas de soja<sup>[76]</sup>.

Na análise de punctura, as blendas se destacaram com relação a F e DP quando comparados aos demais tratamentos, mostrando-se que ocorreu uma maior interação intermolecular no seu processamento e, conseqüentemente, maiores as propriedades mecânicas, como visto em estudo<sup>[76,77]</sup>. Os compósitos, por sua vez, apresentaram uma menor taxa de F e DP, demonstrando que a adição de cargas não proporcionou uma melhora nos ensaios de punctura.

### **3.7 Permeabilidade a Vapor d'Água (PVA)**

O valor de permeabilidade a vapor d'água do filme de IPS é um atributo muito importante para a aplicação em embalagens de alimentos<sup>[40]</sup>. Os valores de PVA dos filmes de IPS puro e dos dois tratamentos (blenda e compósito) estão demonstrados na Tabela 03.

A incorporação de cargas na solução filmogênica, principalmente aditivos polifenólicos pode aumentar a tortuosidade da difusão de moléculas de vapor, dificultando sua passagem através do filme. Logo, pode aumentar as propriedades de barreira a umidade de um biopolímero, uma técnica muito aplicada no segmento de embalagens<sup>[40,78]</sup>.

Não foi observado diferença significativa nos valores de PVA para os diferentes pH's avaliados (8,5; 9,5; 10,5), diferente de dados observados na literatura, que alegam que quanto maior a alcalinidade do meio mais hidrofóbico será o filme e por conseqüência ocorre uma diminuição na taxa de PVA<sup>[79]</sup>. Entretanto, nas metodologias de blendas e compósitos, foi possível observar uma diminuição na PVA de aproximadamente 6,7 g/Pa.s.m<sup>2</sup> no filme controle, para aproximadamente 3,5 g/Pa.s.m<sup>2</sup> nas blendas e 1,9 g/Pa.s.m<sup>2</sup> nos compósitos<sup>[80]</sup>, favorecendo a comparação deste filme B comparado aos plásticos/bioplásticos comerciais. Essa diminuição da PVA foi relatada anteriormente em outros sistemas proteicos causados pela adição de compostos polifenólicos, como filmes de gelatina com extrato de tomilho, própolis, murta, cítricos e chá verde<sup>[42]</sup>, formando uma estrutura mais compacta.

Logo, o filme controle que contém somente a matriz de IPS possui uma maior taxa de fraturas, possibilitando uma maior passagem de moléculas gasosas, como observado na Figura 02. Essas interações levam a um aumento dos espaços entre as cadeias do polímero de proteína de soja, o que eleva a mobilidade das moléculas de água na matriz, e portanto favorece a migração de água através do filme controle<sup>[81]</sup>.

O método de preparação e dispersão determina a natureza do sistema, seja blenda ou compósito. No sistema de blendas, a interação entre a matriz e o aditivo é de natureza física,



enquanto nos compósitos essa interação pode envolver interações químicas<sup>[72]</sup>. O tipo de sistema formado vai interferir na transmissão do vapor de água, que envolve a adesão e difusão das moléculas de água na matriz do filme.

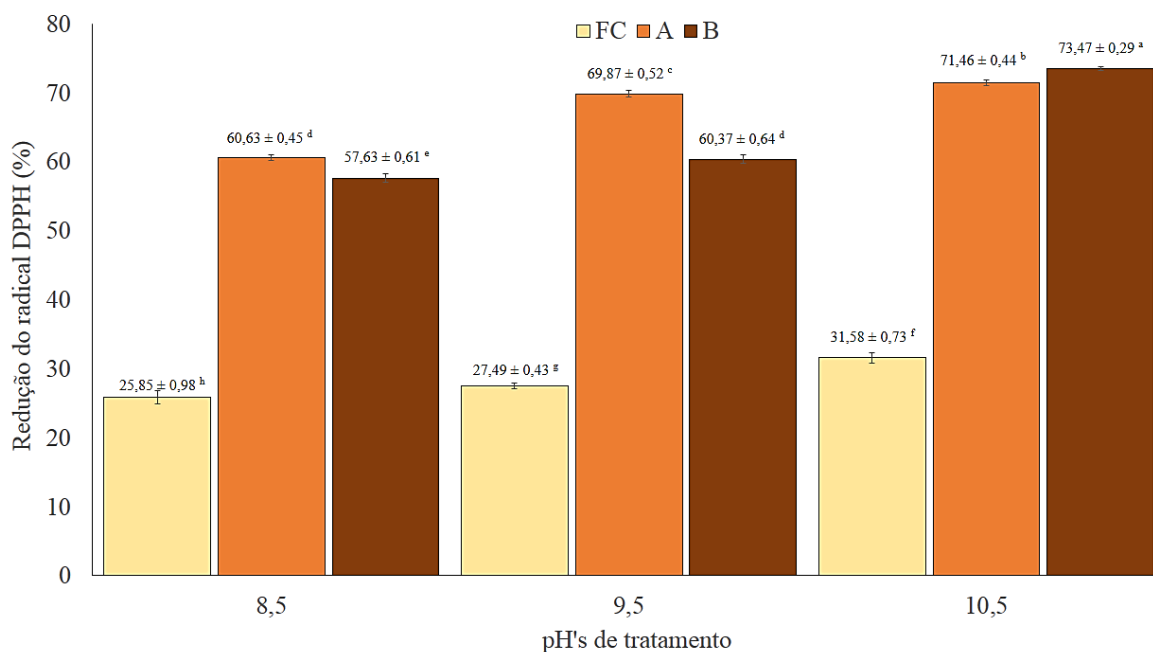
Dito isto, nos compósitos a presença de aditivos de natureza hidrofóbica, dificultou a difusão das moléculas de água pela matriz, conferindo características de baixas taxas de PVA. Logo, os compostos possuem um maior nível de empacotamento estrutural, favorecendo uma distribuição longitudinal melhor e com isso deixando seu estado transversal com menos rupturas e proporcionando uma baixíssima taxa de PVA no sistema.

### **3.8 Atividade Antioxidante (DPPH)**

A atividade antioxidante, também conhecida por análise de DPPH mede a capacidade que o composto possui em eliminar o radical (ou doação/transferência de um hidrogênio) pelo antioxidante presente. Vale ressaltar, que componentes como pH, íons metálicos, tempos de incubação e reação do solvente podem influenciar a reação<sup>[82]</sup>. Assim, se ocorrer uma limitação no teste, esta poderá estar ligada à interação com outros radicais presentes, como os alquilas.

Como pode ser visto na Figura 03 e Tabela 3, após a adição de cargas, seja na metodologia blendas ou compósitos, as taxas de DPPH aumentaram, mostraram uma capacidade de eliminação de radical ligeiramente maior em comparação com os filmes controle. Essa diferença pode ser atribuída à alta compatibilidade dos aditivos na matriz da proteica, favorecendo a atividade antioxidante do meio<sup>[15,83-85]</sup>.

Figura 03 - Gráfico correspondente a Atividade Antioxidante de DPPH nas amostras



a, b, c, d, e, f Médias observadas em colunas com a mesma letra não diferem estatisticamente pelo teste de *Scott-Knott* ( $p < 0,05$ ). FC1= Filme Controle pH 8,5; FC2= Filme Controle pH 9,5; FC3= Filme Controle pH 10,5; A1 = Filme Blenda pH 8,5; A2= Filme Blenda pH 9,5; A3= Filme Blenda pH 10,5; B1= Filme Compósito pH 8,5; B2= Filme Compósito pH 9,5; B3= Filme Compósito pH 10,5.

Os taninos, um dos aditivos adicionados nas amostras com IPS (filmes A e B), são conjuntos de compostos fenólicos solúveis em água e possuem atividade antioxidante. Essa característica está atrelada a sua estrutura e propriedade redox, sendo fator de relevância na neutralização dos radicais livres. E em filmes a base de tanino ocorre interação tanino-proteína, confinando o composto fenólico impedindo-o de difundir. Dessa forma, as atividades antioxidantes são maiores em relação aos filmes que não possuem o aditivo<sup>[83]</sup>.

A capacidade antioxidante do filme de controle pode estar relacionada à ação antioxidante dos aminoácidos com as cadeias laterais fenólicas, como fenilalanina, tirosina e triptofano, e compostos fenólicos, como isoflavonas e ácidos clorogênico, caféico e ferúlico presentes no IPS que são fortes sequestradores de radicais livres<sup>[19,39,40,42]</sup>.

Entre os antioxidantes hidrofílicos, o ácido tânico apresenta a maior capacidade de eliminação de radicais livres, seguido pelo ácido caféico e ácido ascórbico<sup>[84]</sup>, o que também pode ser observado no trabalho, devido a presença de aditivo de lignina *kraft*, onde pode aumentar em até 55% a atividade de eliminação livre de radicais no sistema<sup>[15]</sup>.

#### 4. Conclusão

A produção de plásticos biodegradáveis a partir de biopolímeros e aditivos macromoleculares ainda requer o estabelecimento de tecnologias de processamento escalonável, que não provoque degradação do produto final e produza plásticos sustentáveis com qualidades adequadas ao mercado. Além de possuir a capacidade de atender a diversas especificações de pesquisa de alta performance e com potencial de inovação tecnológica.

A incorporação de aditivos favoreceu as propriedades multifuncionais dos bioplásticos obtidos, o uso da lignina *kraft* e taninos levou a modificações significativas nas propriedades antioxidantes, morfológicas, hidrofóbicas e correlacionadas a permeabilidade dos filmes, de forma a apresentar potencial da metodologia de compósitos, para serem aplicados na indústria de alimentos. Já nos ensaios mecânicos a metodologia de blendas se destacam, competindo nos quesitos de tração e perfuração com os filmes compósitos. Vale ressaltar que, os mesmo não apresentaram destaque significativo nos ensaios termoquímicos e espectroscópicos, devido à baixa concentração de aditivos ao bioplástico.

Por fim, dos tratamentos realizados a metodologia de filmes compósitos evidenciou o melhor potencial, atendendo os objetivos do trabalho, utilizando o método de *casting* para a produção de biopolímeros de IPS incorporados com taninos e lignina *kraft*. Levando, ao desenvolvimento de materiais multifuncionais uma alternativa para embalagens alimentícias sustentáveis.

## 5. Referências Bibliográficas

- [1] ABGI. Accelerating Innovation. Gestão de projetos de inovação. Accel Innov Gestão Proj Inovação 2020. <https://brasil.abgi-group.com/o-que-fazemos/gestao-projetos-inovacao/>.
- [2] Arfat YA, Benjakul S, Prodpran T, Sumpavapol P, Songtipya P. Properties and antimicrobial activity of fish protein isolate/fish skin gelatin film containing basil leaf essential oil and zinc oxide nanoparticles. *Food Hydrocoll* 2014;41:265–73. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2014.04.023>.
- [3] Müller CMO, Laurindo JB, Yamashita F. Effect of nanoclay incorporation method on mechanical and water vapor barrier properties of starch-based films. *Ind Crops Prod* 2011;33:605–10. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2010.12.021>.
- [4] Ortega-Toro R, Jiménez A, Talens P, Chiralt A. Effect of the incorporation of surfactants on the physical properties of corn starch films. *Food Hydrocoll* 2014;38:66–75. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2013.11.011>.
- [5] Dufresne A, Castaño J. Polysaccharide nanomaterial reinforced starch nanocomposites: A review. *Starch/Staerke* 2017;69:1–19. <https://doi.org/10.1002/star.201500307>.
- [6] Zhu J, Yan C, Zhang X, Yang C, Jiang M, Zhang X. A sustainable platform of lignin: From bioresources to materials and their applications in rechargeable batteries and supercapacitors. *Prog Energy Combust Sci* 2020;76:100788. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2019.100788>.
- [7] Gupta AK, Tulsyan S, Thakur N, Sharma V, Sinha DN, Mehrotra R. Chemistry, metabolism and pharmacology of carcinogenic alkaloids present in areca nut and factors affecting their concentration. *Regul Toxicol Pharmacol* 2020;110:104548. <https://doi.org/10.1016/j.yrtph.2019.104548>.
- [8] Rajha HN, Abi-Khattar AM, El Kantar S, Boussetta N, Lebovka N, Maroun RG, et al. Comparison of aqueous extraction efficiency and biological activities of polyphenols from pomegranate peels assisted by infrared, ultrasound, pulsed electric fields and high-voltage electrical discharges. *Innov Food Sci Emerg Technol* 2019;58:102212. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2019.102212>.
- [9] Cazón P, Velazquez G, Ramírez JA, Vázquez M. Polysaccharide-based films and coatings for food packaging: A review. *Food Hydrocoll* 2017;68:136–48. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2016.09.009>.
- [10] Gopi S, Loganathan GB, Sekar BK, Krishnamoorthy RK, Sekaran V, Mohan AR. Influence of water absorption on glass fibre reinforced IPN composite pipes. *Polimeros* 2019;29:1–8. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.02818>.
- [11] SATTLER K. Advances in engineering research. Volume 29. 2019.
- [12] Asgher M, Qamar SA, Bilal M, Iqbal HMN. ASGHER, Muhammad et al. Bio-based active food packaging matAsgher, M., Qamar, S. A., Bilal, M., & Iqbal, H. M. N. (2020). Bio-based active food packaging materials: Sustainable alternative to conventional petrochemical-based packaging materials. *Food Res. Food Res Int* 2020;137. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2020.109625>.
- [13] Tayeb AH, Tajvidi M, Bousfield D. Paper-based oil barrier packaging using lignin-containing cellulose nanofibrils. *Molecules* 2020;25. <https://doi.org/10.3390/molecules25061344>.
- [14] Li J, Jiang S, Wei Y, Li X, Shi SQ, Zhang W, et al. Facile fabrication of tough, strong, and biodegradable soy protein-based composite films with excellent UV-blocking

- performance. *Compos Part B Eng* 2021;211:108645. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2021.108645>.
- [15] Zadeh EM, O'Keefe SF, Kim YT. Utilization of Lignin in Biopolymeric Packaging Films. *ACS Omega* 2018;3:7388–98. <https://doi.org/10.1021/acsomega.7b01341>.
- [16] Laurichesse S, Avérous L. Chemical modification of lignins: Towards biobased polymers. *Prog Polym Sci* 2014;39:1266–90. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2013.11.004>.
- [17] Imre B, Pukánszky B. Compatibilization in bio-based and biodegradable polymer blends. *Eur Polym J* 2013;49:1215–33. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2013.01.019>.
- [18] Hossain KMZ, Felfel RM, Ogbilikana PS, Thakker D, Grant DM, Scotchford CA, et al. Single Solvent-Based Film Casting Method for the Production of Porous Polymer Films. *Macromol Mater Eng* 2018;303:1–7. <https://doi.org/10.1002/mame.201700628>.
- [19] Ma Q, Liang S, Xu S, Li J, Wang L. Characterization of antioxidant properties of soy bean protein-based films with Cortex Phellodendri extract in extending the shelf life of lipid. *Food Packag Shelf Life* 2019;22:100413. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100413>.
- [20] Munteanu SB, Vasile C. Vegetable additives in food packaging polymeric materials. *Polymers (Basel)* 2020;12:1–36. <https://doi.org/10.3390/polym12010028>.
- [21] Vilas C, Mauricio-Iglesias M, García MR. Model-based design of smart active packaging systems with antimicrobial activity. *Food Packag Shelf Life* 2020;24:100446. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2019.100446>.
- [22] Rehman A, Jafari SM, Aadil RM, Assadpour E, Randhawa MA, Mahmood S. Development of active food packaging via incorporation of biopolymeric nanocarriers containing essential oils. *Trends Food Sci Technol* 2020;101:106–21. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2020.05.001>.
- [23] Zhong Y, Godwin P, Jin Y, Xiao H. Biodegradable polymers and green-based antimicrobial packaging materials: A mini-review. *Adv Ind Eng Polym Res* 2020;3:27–35. <https://doi.org/10.1016/j.aiepr.2019.11.002>.
- [24] Su L, Huang J, Li H, Pan Y, Zhu B, Zhao Y, et al. Chitosan-riboflavin composite film based on photodynamic inactivation technology for antibacterial food packaging. *Int J Biol Macromol* 2021;172:231–40. <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2021.01.056>.
- [25] Coradi PC, Lima RE, Padia CL, Alves CZ, Teodoro PE, Carina da Silva Cândido A. Soybean seed storage: Packaging technologies and conditions of storage environments. *J Stored Prod Res* 2020;89:101709. <https://doi.org/10.1016/j.jspr.2020.101709>.
- [26] Ajwani-Ramchandani R, Figueira S, Torres de Oliveira R, Jha S, Ramchandani A, Schuricht L. Towards a circular economy for packaging waste by using new technologies: The case of large multinationals in emerging economies. *J Clean Prod* 2021;281:125139. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125139>.
- [27] Guerrero P, Stefani PM, Ruseckaite RA, De La Caba K. Functional properties of films based on soy protein isolate and gelatin processed by compression molding. *J Food Eng* 2011;105:65–72. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2011.02.003>.
- [28] Paglione I dos S, Galindo MV, de Souza KC, Yamashita F, Grosso CRF, Sakanaka LS, et al. Optimization of the conditions for producing soy protein isolate films. *Emirates J Food Agric* 2019;31:297–303. <https://doi.org/10.9755/ejfa.2019.v31.i4.1933>.
- [29] Tylewicz U, Oliveira G, Alminger M, Nohynek L, Dalla Rosa M, Romani S. Antioxidant and antimicrobial properties of organic fruits subjected to PEF-assisted osmotic dehydration. *Innov Food Sci Emerg Technol* 2020;62:102341. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102341>.

- [30] Fasiku (Oluwaseun) V, Omolo CA, Govender T. Free radical-releasing systems for targeting biofilms. *J Control Release* 2020;322:248–73. <https://doi.org/10.1016/j.jconrel.2020.03.031>.
- [31] Guimarães M, Botaro VR, Novack KM, Teixeira FG, Tonoli GHD. High moisture strength of cassava starch/polyvinyl alcohol-compatible blends for the packaging and agricultural sectors. *J Polym Res* 2015;22. <https://doi.org/10.1007/s10965-015-0834-z>.
- [32] FERREIRA DF. Sisvar: a Computer Analysis System To Fixed Effects Split Plot Type Designs. *Rev Bras Biometria* 2019;37:529. <https://doi.org/10.28951/rbb.v37i4.450>.
- [33] Kokoszka S, Debeaufort F, Hambleton A, Lenart A, Voilley A. Protein and glycerol contents affect physico-chemical properties of soy protein isolate-based edible films. *Innov Food Sci Emerg Technol* 2010;11:503–10. <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2010.01.006>.
- [34] Wang H, Wang L. Developing a bio-based packaging film from soya by-products incorporated with valonea tannin. *J Clean Prod* 2017;143:624–33. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.12.064>.
- [35] Mauri AN, Añón MC. Mechanical and physical properties of soy protein films with pH-modified microstructures. *Food Sci Technol Int* 2008;14:119–25. <https://doi.org/10.1177/1082013208092130>.
- [36] Nandane AS, Jain R. Study of mechanical properties of soy protein based edible film as affected by its composition and process parameters by using RSM. *J Food Sci Technol* 2015;52:3645–50. <https://doi.org/10.1007/s13197-014-1417-4>.
- [37] Yan Z, Li Q, Zhang P. Soy Protein Isolate and Glycerol Hydrogen Bonding Using Two-Dimensional Correlation (2D-COS) Attenuated Total Reflection Fourier Transform Infrared (ATR FT-IR) Spectroscopy. *Appl Spectrosc* 2017;71:2437–45. <https://doi.org/10.1177/0003702817710249>.
- [38] Wang C, Jiang L, Wei D, Li Y, Sui X, Wang Z, et al. Effect of secondary structure determined by FTIR spectra on surface hydrophobicity of soybean protein isolate. *Procedia Eng* 2011;15:4819–27. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2011.08.900>.
- [39] de Souza KC, Correa LG, da Silva TBV, Moreira TFM, de Oliveira A, Sakanaka LS, et al. Soy Protein Isolate Films Incorporated with Pinhão (*Araucaria angustifolia* (Bertol.) Kuntze) Extract for Potential Use as Edible Oil Active Packaging. *Food Bioprocess Technol* 2020;13:998–1008. <https://doi.org/10.1007/s11947-020-02454-5>.
- [40] Wang H, Hu D, Ma Q, Wang L. Physical and antioxidant properties of flexible soy protein isolate films by incorporating chestnut (*Castanea mollissima*) bur extracts. *LWT - Food Sci Technol* 2016;71:33–9. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.03.025>.
- [41] Han Y, Yu M, Wang L. Preparation and characterization of antioxidant soy protein isolate films incorporating licorice residue extract. *Food Hydrocoll* 2018;75:13–21. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2017.09.020>.
- [42] Ciannamea EM, Stefani PM, Ruseckaite RA. Properties and antioxidant activity of soy protein concentrate films incorporated with red grape extract processed by casting and compression molding. *LWT - Food Sci Technol* 2016;74:353–62. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2016.07.073>.
- [43] Arunkumar R, Drummond CJ, Greaves TL. FTIR spectroscopic study of the secondary structure of globular proteins in aqueous protic ionic liquids. *Front Chem* 2019;7. <https://doi.org/10.3389/fchem.2019.00074>.
- [44] Liu X, Song R, Zhang W, Qi C, Zhang S, Li J. Development of eco-friendly soy protein isolate films with high mechanical properties through HNTs, PVA, and PTGE synergism effect. *Sci Rep* 2017;7. <https://doi.org/10.1038/srep44289>.

- [45] Böcker U, Wubshet SG, Lindberg D, Afseth NK. Fourier-transform infrared spectroscopy for characterization of protein chain reductions in enzymatic reactions. *Analyst* 2017;142:2812–8. <https://doi.org/10.1039/c7an00488e>.
- [46] Kristoffersen KA, van Amerongen A, Böcker U, Lindberg D, Wubshet SG, de Vogel-van den Bosch H, et al. Fourier-transform infrared spectroscopy for monitoring proteolytic reactions using dry-films treated with trifluoroacetic acid. *Sci Rep* 2020;10:1–10. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-64583-3>.
- [47] Qin Z, Mo L, Liao M, He H, Sun J. Preparation and characterization of soy protein isolate-based nanocomposite films with cellulose nanofibers and nano-silica via silane grafting. *Polymers (Basel)* 2019;11. <https://doi.org/10.3390/polym11111835>.
- [48] E. Jawerth M, J. Brett C, Terrier C, T. Larsson P, Lawoko M, V. Roth S, et al. Mechanical and Morphological Properties of Lignin-Based Thermosets. *ACS Appl Polym Mater* 2020;2:668–76. <https://doi.org/10.1021/acsapm.9b01007>.
- [49] Ivorra-Martinez J, Verdu I, Fenollar O, Sanchez-Nacher L, Balart R, Quiles-Carrillo L. Manufacturing and properties of binary blend from bacterial polyester poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyhexanoate) and poly(caprolactone) with improved toughness. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12051118>.
- [50] Ferri JM, Garcia-Garcia D, Rayón E, Samper MD, Balart R. Compatibilization and characterization of polylactide and biopolyethylene binary blends by non-reactive and reactive compatibilization approaches. *Polymers (Basel)* 2020;12. <https://doi.org/10.3390/POLYM12061344>.
- [51] Poletto M. Thermal Degradation and Morphological Aspects of Four Wood Species Used in Lumber Industry. *Rev Árvore* 2016;40:941–8. <https://doi.org/10.1590/0100-67622016000500018>.
- [52] Gerassimidou S, Velis CA, Williams PT, Komilis D. Characterisation and composition identification of waste-derived fuels obtained from municipal solid waste using thermogravimetry: A review. *Waste Manag Res* 2020;38:942–65. <https://doi.org/10.1177/0734242X20941085>.
- [53] Mohammadzadeh M. Characterization of recycled thermoplastic polymers. *Waste Manag* 2009.
- [54] Blanco I, Cicala G, Latteri A, Saccullo G, El-Sabbagh AMM, Ziegmann G. Thermal characterization of a series of lignin-based polypropylene blends. *J Therm Anal Calorim* 2017;127:147–53. <https://doi.org/10.1007/s10973-016-5596-2>.
- [55] De Sousa RR, Gouveia JR, Nacas AM, Tavares LB, Ito NM, De Moura EN, et al. Improvement of polypropylene adhesion by Kraft Lignin Incorporation. *Mater Res* 2019;22. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-MR-2018-0123>.
- [56] Boubekour B, Belhaneche-Bensemra N, Massardier V. Low-Density Polyethylene/Poly(Lactic Acid) Blends Reinforced by Waste Wood Flour. *J Vinyl Addit Technol* 2020;26:443–51. <https://doi.org/10.1002/vnl.21759>.
- [57] Kiruthika S, Malathi M, Selvasekarapandian S, Tamilarasan K, Maheshwari T. Conducting biopolymer electrolyte based on pectin with magnesium chloride salt for magnesium battery application. *Polym Bull* 2020;77:6299–317. <https://doi.org/10.1007/s00289-019-03071-9>.
- [58] Siddaiah T, Ojha P, Kumar NOGVR, Ramu C. Structural, Optical and Thermal Characterizations of PVA/MAA:EA Polyblend Films. *Mater Res* 2018;21. <https://doi.org/10.1590/1980-5373-mr-2017-0987>.
- [59] Mora AS, Tayouo R, Boutevin B, David G, Caillol S. A perspective approach on the amine reactivity and the hydrogen bonds effect on epoxy-amine systems. *Eur Polym J*

- 2020;123. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2019.109460>.
- [60] Huang J, Wigent RJ, Schwartz JB. Drug-polymer interaction and its significance on the physical stability of nifedipine amorphous dispersion in microparticles of an ammonio methacrylate copolymer and ethylcellulose binary blend. *J Pharm Sci* 2008;97:251–62. <https://doi.org/10.1002/jps.21072>.
- [61] Chiu M, Prenner E. Differential scanning calorimetry: An invaluable tool for a detailed thermodynamic characterization of macromolecules and their interactions. *J Pharm Bioallied Sci* 2011;3:39–59. <https://doi.org/10.4103/0975-7406.76463>.
- [62] Mali S, Grossmann MVE, García MA, Martino MN, Zaritzky NE. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *J Food Eng* 2006;75:453–60. <https://doi.org/10.1016/j.jfoodeng.2005.04.031>.
- [63] Chen P, Zhang L. New evidences of glass transitions and microstructures of soy protein plasticized with glycerol. *Macromol Biosci* 2005;5:237–45. <https://doi.org/10.1002/mabi.200400179>.
- [64] Tang CH, Chen Z, Li L, Yang XQ. Effects of transglutaminase treatment on the thermal properties of soy protein isolates. *Food Res Int* 2006;39:704–11. <https://doi.org/10.1016/j.foodres.2006.01.012>.
- [65] Ray S, Cooney RP. Thermal degradation of polymer and polymer composites. *Handb. Environ. Degrad. Mater. Third Ed.*, Elsevier Inc.; 2018, p. 185–206. <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-52472-8.00009-5>.
- [66] Pradyawong S, Qi G, Li N, Sun XS, Wang D. Adhesion properties of soy protein adhesives enhanced by biomass lignin. *Int J Adhes Adhes* 2017;75:66–73. <https://doi.org/10.1016/j.ijadhadh.2017.02.017>.
- [67] Zhang S, Xia C, Dong Y, Yan Y, Li J, Shi SQ, et al. Soy protein isolate-based films reinforced by surface modified cellulose nanocrystal. *Ind Crops Prod* 2016;80:207–13. <https://doi.org/10.1016/j.indcrop.2015.11.070>.
- [68] Alwadani N, Ghavidel N, Fatehi P. Surface and interface characteristics of hydrophobic lignin derivatives in solvents and films. *Colloids Surfaces A Physicochem Eng Asp* 2021;609:125656. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2020.125656>.
- [69] Li K, Jin S, Chen H, He J, Li J. A high-performance Soy protein isolate-based nanocomposite film modified with microcrystalline cellulose and Cu and Zn nanoclusters. *Polymers (Basel)* 2017;9. <https://doi.org/10.3390/polym9050167>.
- [70] Amparo L, Blanco-padilla A, Oksman K. Strategies to Improve the Properties of Amaranth Protein Isolate-Based Thin Films for Food Packaging Applications : Nano-Layering through Spin-Coating and Incorporation of Cellulose Nanocrystals 2020.
- [71] Wang K, Amin K, An Z, Cai Z, Chen H, Chen H, et al. Advanced functional polymer materials. *Mater Chem Front* 2020;4:1803–915. <https://doi.org/10.1039/d0qm00025f>.
- [72] Bhadra J, Alkareem A, Al-Thani N. A review of advances in the preparation and application of polyaniline based thermoset blends and composites. *J Polym Res* 2020;27. <https://doi.org/10.1007/s10965-020-02052-1>.
- [73] Kumar Thakur V, Kumari Thakur M, Raghavan P, R. Kessler M. Progress in Green Polymer Composites from Lignin for Multifunctional Applications: A Review. *ACS Sustain Chem & Eng* 2014;2:1072–92. <https://doi.org/10.1021/sc500087z>.
- [74] Peng Y, S. Nair S, Chen H, Yan N, Cao J. Effects of Lignin Content on Mechanical and Thermal Properties of Polypropylene Composites Reinforced with Micro Particles of Spray Dried Cellulose Nanofibrils. *ACS Sustain Chem & Eng* 2018;6:11078–86. <https://doi.org/10.1021/acssuschemeng.8b02544>.



- [75] Bassyouni M, Javaid U, Ul Hasan SW. Bio-based hybrid polymer composites: A sustainable high performance material. Elsevier Ltd; 2017. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100789-1.00002-2>.
- [76] Friesen K, Chang C, Nickerson M. Incorporation of phenolic compounds, rutin and epicatechin, into soy protein isolate films: Mechanical, barrier and cross-linking properties. *Food Chem* 2015;172:18–23. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2014.08.128>.
- [77] Bucknall DG. Plastics as a materials system in a circular economy: Plastics in the Circular Economy. vol. 378. 2020. <https://doi.org/10.1098/rsta.2019.0268>.
- [78] Koshy RR, Mary SK, Thomas S, Pothan LA. Environment friendly green composites based on soy protein isolate - A review. *Food Hydrocoll* 2015;50:174–92. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2015.04.023>.
- [79] Jiang J, Xiong YL, Newman MC, Rentfrow GK. Structure-modifying alkaline and acidic pH-shifting processes promote film formation of soy proteins. *Food Chem* 2012;132:1944–50. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2011.12.030>.
- [80] Siracusa V. Food packaging permeability behaviour: A report. *Int J Polym Sci* 2012;2012. <https://doi.org/10.1155/2012/302029>.
- [81] Li T, Xia N, Xu L, Zhang H, Zhang H, Chi Y, et al. Preparation, characterization and application of SPI-based blend film with antioxidant activity. *Food Packag Shelf Life* 2021;27:100614. <https://doi.org/10.1016/j.fpsl.2020.100614>.
- [82] Chen X, Liang L, Han C. Borate suppresses the scavenging activity of gallic acid and plant polyphenol extracts on DPPH radical: A potential interference to DPPH assay. *Lwt* 2020;131:109769. <https://doi.org/10.1016/j.lwt.2020.109769>.
- [83] Cano A, Andres M, Chiralt A, González-Martínez C. Use of tannins to enhance the functional properties of protein based films. *Food Hydrocoll* 2020;100. <https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2019.105443>.
- [84] Mohanan A, Nickerson MT, Ghosh S. Oxidative stability of flaxseed oil: Effect of hydrophilic, hydrophobic and intermediate polarity antioxidants. *Food Chem* 2018;266:524–33. <https://doi.org/10.1016/j.foodchem.2018.05.117>.
- [85] Chen Y, Yan Z, Liang L, Ran M, Wu T, Wang B, et al. Comparative evaluation of organic acid pretreatment of eucalyptus for kraft dissolving pulp production. *Materials (Basel)* 2020;13. <https://doi.org/10.3390/ma13020361>.

### **Agradecimentos**

Os autores agradecem ao Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq), à Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior (CAPES) e à Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de Minas Gerais (FAPEMIG), pelo apoio financeiro e bolsas de pesquisa. As empresas EMBRAPA Instrumentação, Afinko - Soluções em Polímeros Ltda. e Klabin S/A pelos serviços prestados e parcerias concretizadas.

### **Contribuições dos autores**

FREITAS, A. J. responsável pela idealização e supervisão do projeto, com a colaboração de SOUZA, N. L. V. S. e SANTOS, V. W. R. que realizaram os experimentos.

MORI, F. A., DIAS, M, V. e MARCONCINI, J. M. contribuíram com a orientação e coorientação do projeto. FREITAS, A. J., SILVA, K. F. e VALENTE, I. L., redigiram e revisaram o manuscrito. Todos os autores revisaram o manuscrito final.

**Informações adicionais Concorrência de interesses**

Os autores declaram não haver conflito de interesses.