

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DAAMB – DEPARTAMENTO DE CIÊNCIAS BIOLÓGICAS E AMBIENTAIS
ENGENHARIA AMBIENTAL**

NAYARA FERNANDES DE MENDONÇA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM CERA
DE ABELHA – APROVEITAMENTO E VALORIZAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DE APICULTURA**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

MEDIANEIRA

2018

NAYARA FERNANDES DE MENDONÇA

**DESENVOLVIMENTO DE COMPÓSITOS POLIMÉRICOS COM CERA
DE ABELHA – APROVEITAMENTO E VALORIZAÇÃO DE
SUBPRODUTOS DE APICULTURA**

Trabalho de Conclusão de Curso
apresentado como requisito parcial para
obtenção do título de Bacharel no Curso
de Engenharia Ambiental, da
Universidade Tecnológica Federal do
Paraná.

Orientador: Prof. Dr. Paulo Rodrigo
Stival Bittencourt
Coorientador: Prof. Dr. Fernando
Reinoldo Scremin

MEDIANEIRA

2018



TERMO DE APROVAÇÃO

DESENVOLVIMENTO DE COMPOSITOS POLIMÉRICOS COM CERA DE ABELHA – APROVEITAMENTO E VALORIZAÇÃO DE SUBPRODUTOS DE APICULTURA

Por

Nayara Fernandes de Mendonça

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado às 16h30min do dia 26 de junho de 2018 como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel no Curso de Engenharia Ambiental, da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Medianeira. A candidata foi arguida pela Banca examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho de aprovado.

Prof. Dr. Paulo Rodrigo Stival
Bittencourt

UTFPR – Câmpus Medianeira
Orientador

Prof. Dr. Fernando Reinoldo
Scremin

UTFPR – Campus Medianeira
Co-orientador

Profa. Dra. Angela Claudia Rodrigues
UTFPR – Campus Medianeira
(Convidada)

Prof. Dr. Rafael Arioli
UTFPR – Campus Medianeira
(Convidado)

Dedico a minha família que acompanhou esta caminhada, ao professor Paulino Sadao Morita pois sem ele esta caminhada nem teria ocorrido e para todos aqueles que acreditam que a educação transforma.

AGRADECIMENTOS

A minha família, pois sem eles não teria chegado até aqui. Em especial aos meus pais Angela Maria e José Vicente, aos meus avós Maria e Romão, minha irmã Andreza Mendonça e meus sobrinhos Pedro e Lívia que nunca me deixaram esquecer de que eu seria capaz.

Ao professor e amigo Paulino Sadao Morita por ser o ser humano mais inspirador que conheci, ao professor que incentivou e ensinou, ao ser humano que me ensinou o que a sala de aula não ensina.

A todos os professores da UTFPR – Medianeira que me inspiraram e me incentivaram ao longo da graduação, tanto na vida profissional quanto pessoal. Em especial ao meu orientador e co-orientador Paulo Rodrigo Stival Bittencourt e Fernando Reinoldo Scremin, a Patrícia que cedeu amostras de sericina para realização do trabalho e a todos os técnicos de laboratório que me ajudaram ao longo do desenvolvimento do trabalho.

Agradeço a todos os amigos que fiz ao longo da graduação e que sempre me incentivaram, em especial ao irmão que ganhei na graduação Jhonatan Alves de Jesus por me aguentar, por ter me dado apoio durante todos estes anos e por todo carinho e companheirismo, ao Murilo Ordine pela amizade, companhia e incentivo a Verônica Ferrazza amiga e por ter me escutado durante os períodos de desespero. Ao Danillo Reis, que, mesmo o conhecendo nos momentos finais da graduação, me lembrou de como eu posso me sentir em todos os momentos, até mesmo naqueles mais difíceis. Ao Pedro Franch por me surpreender com a amizade e o companheirismo.

A Deus, por tudo.

“Talvez não tenha conseguido fazer o melhor, mas lutei para que o melhor fosse feito. Não sou o que deveria ser, mas Graças a Deus, não sou o que era antes”.

(Marthin Luther King)

RESUMO

MENDONÇA, Nayara Fernandes. **Desenvolvimento de compósitos poliméricos com cera de abelha – aproveitamento e valorização de subprodutos de apicultura**. 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

Pesquisas sobre biomateriais tem se intensificado nos últimos anos, de forma a colaborar com sistemas provenientes de recursos renováveis e designação de um conceito mais sustentável. A utilização de biomateriais na biomedicina tem sido estudado por suas características, desta forma pesquisas relacionadas a compósitos poliméricos surgem como aliado neste ramo pois a interação entre seus materiais pode auxiliar e promover melhores características ao material. A cera de abelha com acréscimo de nitrato de prata mostra-se como aliado na busca destes materiais pois possui propriedades antibactericidas e fitoterápicas, que pode ser empregado no uso da biomedicina. Desta forma foi realizado a síntese de filmes compósitos com a incorporação da cera de abelha a matriz polimérica da sericina, com esta inserção foi adicionado nos filmes compósitos solução de nitrato de prata com finalidade de se obter compósitos para uso antibactericida. Com a formação do filme compósito pode-se analisar as propriedades do material e fazer a caracterização físico-química dos compósitos.

Palavras chaves: biomateriais, filmes compósitos, sericina, cera de abelha.

ABSTRACT

MENDONÇA, Nayara Fernandes. **Development of polymeric composites with beeswax - utilization and valorization of beekeeping by-products.** 2018. Trabalho de Conclusão de Curso – Bacharelado em Engenharia Ambiental, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Medianeira, 2018.

Research on biomaterials has intensified in recent years, in order to collaborate with systems derived from renewable resources and designation of a more sustainable concept. The use of biomaterials in biomedicine has been studied for its characteristics, in this way research related to polymeric composites appear as an ally in this field since the interaction between their materials can help and promote better characteristics to the material. The beeswax with addition of silver nitrate is an ally in the search for these materials because it has antibacterial and phytotherapeutic properties, which can be used in the use of biomedicine. In this way the formation of composite films has as main objective the union of the sericin with the beeswax to obtain a biopolymer. With the formation of the composite film, one can analyze the properties of the material and make the physico-chemical characterization of the composites.

Keywords: biomaterials, composite films, sericin, beeswax.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1: Tipos de matrizes.....	16
Figura 2: Estrutura química do álcool polivinílico	17
Figura 3: Estimativa do mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes empregada para o ano de 2015 no Brasil.....	23
Figura 4: Casulos limpos e cortados para a etapa de extração.....	24
Figura 5: Solução de Sericina	25
Figura 6: Fluxograma da confecção dos filmes compósitos	27
Figura 7: A) Texturômetro com filme compósito em análise de tração. B) Filme compósito ajustado nas garras do equipamento	29
Figura 8: Filmes compósitos F2Ag, F3Ag, F2 e F3.	30
Figura 9: Perfil Termogravimétrico e Análise térmica Diferencial dos materiais puros (PVA, Sericina e Cera de abelha)	31
Figura 10: Perfil termogravimétrico dos filmes compósitos SER/PVA/ WAX e dos filmes não formados sem a presença de íons Ag+.....	32
Figura 11: Perfil termogravimétrico dos filmes compósitos SER/PVA/ WAX e dos filmes não formados com a presença de íons Ag+.....	33
Figura 12: Espectroscopia por infravermelho dos materiais puros	35
Figura 13: Espectroscopia por infravermelho dos filmes compósitos e dos filmes não formados.....	36
Figura 14: Espectroscopia por infravermelho dos filmes compósitos e dos filmes não formados.....	36
Figura 15: Ensaio de tração dos filmes compósitos F2, F3, F2Ag e F3Ag.....	37

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Volume utilizados para a síntese dos nanocompósitos.....	26
Tabela 2: Propriedades de tração das blendas poliméricas F2N e F3N (biofilmes com nitrato de prata) e F2SN e F3SN (biofilmes sem nitrato de prata).....	37

LISTA DE ABREVIATURAS

BPD – Polímeros biodegradáveis

F1 – Filme compósito PVA/SER/WAX sem nitrato de prata

F2 – Filme compósito PVA/SER/GLY sem nitrato de prata

F3 – Filme compósito PVA/SER/WAX/GLY 10% sem nitrato de prata

F4 – Filme compósito PVA/SER/WAXGLY 5% sem nitrato de prata

F1Ag – Filme compósito PVA/SER/WAX com nitrato de prata

F2Ag – Filme compósito PVA/SER/GLY com nitrato de prata

F3Ag – Filme compósito PVA/SER/WAXGLY 10% com nitrato de prata

F4Ag – Filme compósito PVA/SER/WAXGLY 5% com nitrato de prata

GLY – Glicerol

PCL – Policaprolactona

PE – Polietileno

PET – Politereftalato de etileno

PHB – Polihidroxibutirato

PLA – Poliacido láctico

PVA – Álcool polivinílico

PVC – Policloreto de polivinila

SER – Sericina

WAX – Cera de abelha

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	12
1.1 OBJETIVOS	13
1.1.1 Objetivo geral	13
1.1.2 Objetivos específicos	13
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	14
2.1 POLÍMEROS	14
2.1.1 Biopolímeros	15
2.1.2 Compósitos poliméricos	15
2.1.3 Matriz álcool polivinílico	16
2.1.4 Plastificante glicerol	17
2.1.5 Bicho da seda <i>Bombyx Mori</i> e Sericina	18
2.1.6 Cera de abelha	20
2.1.7 Nitrato de prata (AgNO ₃) com ação antibactericida	20
2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS	21
2.2.1 Sustentabilidade	21
2.2.2 Mercado dos biopolímeros	22
3. MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 OBTENÇÃO DA SERICINA E PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SERICINA	24
3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO	25
3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CERA DE ABELHA	25
3.4 OBTENÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS	26
3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES	27
3.5.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)	27
3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)	28
3.5.3 Análise mecânica – ensaio de tração	28
4. RESULTADOS E DISCUSSÕES	30
4.1 APARÊNCIA DOS FILMES COMPÓSITOS	30
4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX	30
4.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX	34
4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX	37
5. CONCLUSÃO	39
REFERÊNCIAS	40

1. INTRODUÇÃO

Com o surgimento de diretrizes do desenvolvimento sustentável houve uma maior preocupação com a utilização dos recursos naturais, que nos dias atuais tem sido de grande preocupação por se tratar de recursos finitos e ainda serem causadores posteriormente de grandes problemas ambientais. O meio ambiente está comprometido devido a grande produção de bens e consumo, pois estão cada vez mais escassos e a natureza não tem conseguido absorver toda poluição gerada.

Os polímeros são considerados um dos grandes causadores de impactos ambientais, por serem descartados toneladas anualmente no mundo inteiro e com agravantes de demorarem até séculos para se degradar. Desta forma aumento o volume de aterros sanitários e minimizando sua vida útil e que muitas vezes são descartados em locais inadequados (SPINACÉ e PAOLI; 2004).

Como resultado, indústrias buscam materiais mais ecológicos para os seus produtos. Há um interesse crescente em compósitos biodegradáveis renováveis reforçados com fibra vegetal, pois possuem baixo custo, baixa densidade, tem uma grande resistência e elasticidade específica. Enfim, a combinação de propriedades mecânicas e químicas interessantes encontradas nas fibras naturais, juntamente com o seu caráter sustentável alavancou várias atividades na área de 'verde-compósitos' (ASHORI, 2008; ALEMDAR e SAIN, 2008).

Os biopolímeros são denominados materiais poliméricos, sendo classificados como polissacarídeos, poliéster ou poliamidas. Biopolímeros se destacam por suas propriedades biodegradáveis, por serem biocompatíveis, atóxicos, geralmente insolúveis em água, são produzidos através de recursos renováveis, possuem propriedades termoplásticas e apresentam características físicas e mecânicas similares ao do polipropileno (PRADELLA, 2006).

Dentro da área de biomateriais tem-se destacado os compósitos biodegradáveis que conferem ao material final uma melhoria em suas propriedades, assim com o presente trabalho tem-se o objetivo de sintetizar compósitos utilizando a sericina, uma proteína produzida pelo *Bombix Mouri*, Bicho da seda. Essa proteína é um subproduto do casulo de onde é extraída a fibroína que compõe a seda. A combinação desta proteína com a cera de abelha, que também é um subproduto na produção do mel, permite a formação de compósitos com propriedades terapêuticas,

além de possivelmente melhorar as propriedades mecânicas do material dando uma destinação mais nobre ao subproduto da apicultura.

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo geral

Desenvolver compósitos poliméricos com a sericina e a cera de abelha, com finalidade de aproveitar e valorizar subprodutos provenientes da apicultura.

1.1.2 Objetivos específicos

- Incorporação da cera de abelha a matriz polimérica da sericina, utilizando a técnica “casting”, visando a obtenção de compósitos para fins antibactericidas;
- Obtenção das melhores concentrações na formação dos compósitos, afim de se observar as propriedades mecânicas dos filmes compósitos com a inserção da cera de abelha em relação aos outros;
- Avaliar o comportamento mecânico dos compósitos formados;
- Caracterizar termicamente e espectroscopicamente o material produzido.

2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 POLÍMEROS

Segundo Andrade (1995), polímeros são moléculas extensas denominadas macromoléculas que são organizadas a partir da repetição de pequenas e simples unidades químicas menores, denominadas de monômeros, estas cadeias são formadas por ligações covalentes e os polímeros podem ser divididos em três grandes classes: plásticos, borrachas e fibras.

Os polímeros são formados por cadeias longas e flexíveis, estruturados por uma sequência de carbonos. Estas cadeias extensas, portanto, são constituídas por unidades chamadas mero, das quais se repetem ao longo da cadeia, onde um único mero é denominado de monômero. Desta forma o termo polímero é designado para se entender que é formado de muitos meros (CALLISTER, 2000).

Os polímeros podem ser divididos entre sintéticos e naturais. Os polímeros naturais podem ser provenientes de proteínas, enzimas, amidos e da celulose, sendo relevantes em processos biológicos e fisiológicos, nas plantas e animais. (CALLISTER, 2000).

Os polímeros podem ser classificados de diversas formas, onde podem ser caracterizados diante de sua ocorrência, estrutura, natureza de sua cadeia, comportamento mecânico, disposição espacial, tipo de reação de origem e morfologia (ALMEIDA, 2004).

A forma e comprimento das ramificações das cadeias poliméricas desempenham um papel fundamental em sua estrutura, as ligações que atuam nessas macromoléculas (ligações de hidrogênio, dipolo-dipolo, forças de Van der Waals) em seu estado sólido, criam uma grande resistência, muito maior do que em cadeias menores e mais curtas (MANO, 2004).

As suas propriedades podem ser facilmente alteradas por diferentes métodos físicos e químicos. Isto permite a seleção de propriedades importantes tais como capacidade de absorção de água, cinéticas de degradação, ou propriedades mecânicas com especificações apropriadas e determinadas aplicações. Blendas

compostas por proteínas e polissacarídeos têm grande resistência mecânica e permeabilidade seletiva a gases, embora sejam sensíveis à umidade. Assim, a combinação de materiais pode resultar em melhores propriedades funcionais das blendas (MATTA-JUNIOR, 2009).

2.1.1 Biopolímeros

A denominação bioplástico é normalmente utilizada para dois tipos diferentes de produtos: plásticos produzidos a partir de matérias-primas renováveis, convertidas em produtos biodegradáveis ou não biodegradáveis, e plásticos biodegradáveis produzidos a partir de matérias primas renováveis ou fósseis, também conhecidos como polímeros biodegradáveis (BPD) (AOYAMA, 2007).

Desta forma os biopolímeros são parte de uma categoria dos polímeros, onde são preparados a partir de matérias primas renováveis, onde estas fontes renováveis são conhecidas por possuírem um ciclo de vida mais curto quando comparados aos polímeros provenientes de fontes de matéria prima fóssil. Ainda pode se ressaltar seus interesses ambientais e sócio econômicos, fazendo com que a área de biopolímeros se expanda ao longo dos anos. Outro fator de importante destaque é sua maior facilidade para biodegradação (BRITO, 2011)

2.1.2 Compósitos poliméricos

Um compósito é um material formado por uma mistura ou combinação de dois ou mais constituintes, distinguíveis entre si, que diferem na forma e na composição (SMITH, 1998).

Segundo Leão (1997) este material serve como reforço, podendo ser de fibra curta, longa, contínua, descontínua, cilíndrica, etc., podendo servir como material que fornece resistência para outros materiais. Desta forma a matriz do compósito envolve o material lhe concebendo reforço e dando forma ao compósito.

Este tipo de recurso para aplicação em materiais tem sido amplamente utilizado na engenharia, pois sua combinação de dois ou mais materiais podem resultar na síntese de um material compósito, dos quais as propriedades são melhores (MIRACLE; DONALDSON, 2001).

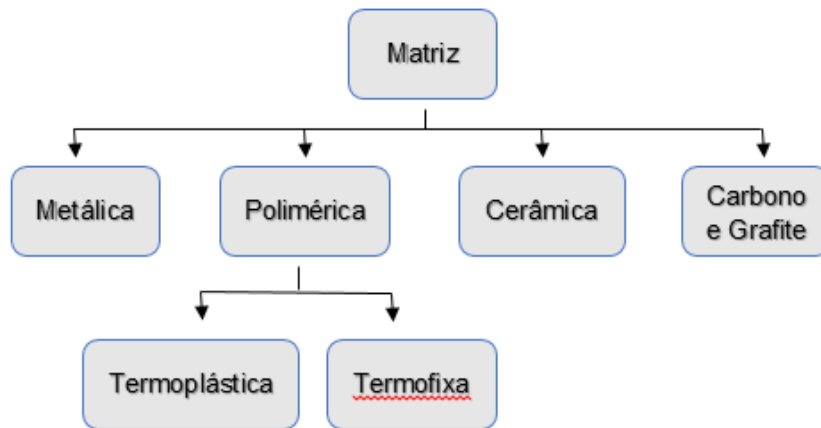


Figura 1: Tipos de matrizes
Fonte: Brunelli, 2012

As matrizes podem ser de natureza polimérica, mineral ou metálica como observa-se na Figura 1. No caso das matrizes poliméricas, podem distinguir-se entre termoplásticas e termoendurecíveis (GAY; HOA, 2007).

Compósitos biodegradáveis são compostos de fibras cuja origem é natural e de fontes renováveis, onde se tem uma matriz geralmente polimérica. Segundo Vilaplana *et al.* (2010), houve um aumento em pesquisas relacionadas a biopolímeros e biocompósitos devido à preocupação ambiental e a escassez de recursos não renováveis.

2.1.3 Matriz álcool polivinílico

O álcool polivinílico é um polímero hidrossolúvel sintético, sendo um polímero amplamente utilizado devido a suas propriedades mecânicas excelentes. Possui ponto de fusão próximo a 200°C, viscosidade de 27-33 cP (solução aquosa a 4%) (CRUZ, 2003).

O álcool polivinílico é produzido pela polimerização do monômero do acetato

vinila para acetato polivinílico (PVAc), seguido pela hidrólise do PVAc para PVA. Na essência, PVA é sempre um copolímero de PVA e PVAc (CALDEIRA, 2013; PEPPAS e HASSAN, 2000). A estrutura química do PVA pode ser observada na Figura 2.

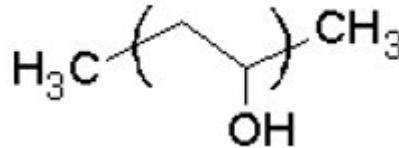


Figura 2: Estrutura química do álcool polivinílico
Fonte: Próprio autor

O grau de hidrólise, ou o conteúdo de grupos acetato no polímero, tem um efeito global sobre as propriedades químicas, solubilidade e cristalinidade do PVA. Por suas excelentes propriedades descritas, ele tem sido utilizado em um grande número de aplicações industriais. Este polímero é um excelente adesivo, possui boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é superior à de qualquer polímero conhecido. É um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas. O PVA tem sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para blendas. Estudos de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidos para controle da cristalinidade e, pela introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir propriedades específicas (MARTEN *et al.*, 1985).

2.1.4 Plastificante glicerol

Como os filmes confeccionados exclusivamente por álcool polivinílico, sericina e cera de abelha são pouco flexíveis e quebradiços e apresentam baixa maquinabilidade, a introdução de aditivos às matrizes poliméricas é necessária. A questão da rigidez pode ser resolvida através da adição de plastificantes, que melhoram as propriedades mecânicas dos filmes (GONTARD; GUILBERT; CUQ, 1993).

Os plastificantes devem ser compatíveis com o biopolímero e, os mais estudados em combinação com os biofilmes são os polióis, como o glicerol e o sorbitol, materiais que interagem com as cadeias, aumentando a mobilidade molecular e, conseqüentemente, a flexibilidade dos seus filmes.

O glicerol é um álcool com características hidrofílicas, altamente miscível com a água e que atualmente tem sua maior fonte proveniente da indústria de Biodiesel (BEATRIZ *et al.*, 2011).

2.1.5 Bicho da seda *Bombyx Mori* e Sericina

As fibras utilizadas pelas indústrias têxteis são valorizadas no mundo inteiro. Elas são comumente secretadas por insetos pertencentes a família *Bombycidae*, sendo a mariposa de espécie *Bombyx mori* pertencente a esta família (MAUERSBERGER, 1954).

O *Bombyx mori* desenvolve-se transcorrendo por quatro fases, sendo elas: ovo, larva, pupa (crisálida) e imago (mariposa). No primeiro estágio a larva eclode do ovo com uma massa de aproximadamente 0,5 mg, onde se alimenta de folhas de amoreiras e por cerca de quatro semanas cresce mais de 10 mil vezes em relação ao seu peso inicial, posteriormente se inicia a síntese do casulo, durando em torno de 3 a 6 dias. (HOLANDA *et al.*, 2004).

Segundo Mauersberger (1954), para a formação do casulo a larva secreta dois tipos de proteínas principais sendo elas: a fibroína (fibra filamentosa) e a sericina que tem função de unir os filamentos de fibroína uns aos outros, deste modo forma-se um casulo rígido e protetor, onde em seu interior ocorrerá a metamorfose da larva.

A sericina desenvolve uma proteína denominada de proteína globular, sendo solúvel em água e possuindo ampla faixa de massa molecular. Ela é caracterizada por 17 aminoácidos, como serina (25,28%), glicina (10,51%), ácido aspártico (20,27%) e treonina (7,96%). A sericina pode ser misturada a outro material macromolecular, principalmente polímeros sintéticos, melhorando assim suas propriedades (SAROVART, *et al.*, 2003).

Ao descrever uma proteína, é comum distinguir quatro aspectos diferentes da

sua estrutura: primária, secundária, terciária e quaternária. As três últimas constituem a conformação, ou estrutura espacial, da proteína.

A remoção da sericina dos casulos é realizada por um processo de degomagem. É realizada por via física ou química, seguido da precipitação por congelamento. No primeiro caso é baseado principalmente na solubilidade dessa proteína em água em dois métodos: extração com água a uma temperatura elevada, extração com água a uma temperatura elevada e sob pressão. Os métodos de degomagem que ocorrem por via química são: extração com solução básica, extração com solução ácida, e remoção por enzimas. Os métodos de degomagem que utilizam enzimas como agentes são mais eficazes e envolvem economia em termos de água, energia, produtos químicos e no tratamento de efluentes. Entretanto, o alto custo das enzimas tem limitado a sua aplicação industrial (LAMOOLPHAK; DE-EKNAMKUL; SHOTIPRUK, 2008).

Durante o processo de fiação na indústria têxtil, tradicionalmente, a sericina é incorporada ao efluente industrial, acarretando em custos de processo e problemas ambientais. No entanto, as suas propriedades como: antioxidante, resistência à radiação ultravioleta, capacidade de absorção e retenção de água e biocompatibilidade, agrega valor a essa proteína, permitindo a sua aplicação na área de alimentos, cosméticos e na medicina (ANGHILERI *et al.* 2007, PADAMWAR *et al.*, 2005).

Sericina possui um uso interessante como um filme de biopolímero. Filmes de biopolímeros geralmente são feitos de folhas finas de biomateriais, como proteínas, carboidratos, gorduras e biomassa. A possibilidade da utilização da sericina como um biomaterial funcional motiva o desenvolvimento de estudos nas mais diversas áreas, como por exemplo, na área médica; cosmética, no desenvolvimento de biomateriais degradáveis, compostos poliméricos, membranas funcionais, hidrogéis, dentre outras aplicações (SOTHORNVIT *et al.*, 2010).

Para a produção de materiais com propriedades melhoradas, sericina pode ser reticulada, copolimerizada e misturada com outros materiais macromoleculares, especialmente polímeros sintéticos (AYGÜN, 2008).

2.1.6 Cera de abelha

A cera de abelha é produzida por abelhas operárias dentro da colmeia, e com idade entre 12 a 18 dias. Desta forma elas secretam por quatro pares de glândulas ceríferas localizadas ao lado ventral do abdômen, assim elas utilizam a cera para a construção das estruturas de armazenamento de alimento os chamados alvéolos e opérculos e de reprodução da colônia os chamados alvéolos de cria (LIRA, 2011).

O produto é constituído por uma mistura complexa de ésteres de ácidos orgânicos, ácidos céricos livres, álcoois livres, hidrocarbonetos, minerais, água e outros componentes orgânicos.

A cera de abelha é um material que pode ser utilizado como revestimento ou aplicado a uma matriz para formar compósitos. Por se tratar de um composto formado por óleos e gorduras é capaz de melhorar a resistência dos compósitos e melhora o desempenho contra bloqueio de H₂O. Além disto pode formar uma emulsão mais estável, melhora a vida útil do compósito e ainda pode ser aplicado tanto na biomedicina quanto na utilização da preservação de alimentos (CAN, 2014).

2.1.7 Nitrato de prata (AgNO₃) com ação antibactericida

A ação antimicrobiana do nitrato de prata é pouco conhecida, porém existem alguns mecanismos que podem ser levados em consideração para se entender o processo.

As bactérias gram-positivas são causa importante de diversas infecções e estão recebendo resistência a diversos antibióticos, desta forma o nitrato de prata é conhecido por conferir atividade antimicrobiana às bactérias, os antimicrobianos baseados em prata podem ser eficazes no tratamento de infecções por conta da não toxicidade do íon Ag⁺ ativo em células humanas (PANDIAN *et al.*, 2010).

O rompimento da membrana celular devido à interação dos íons de prata com compostos contendo enxofre e fósforo, incluindo as proteínas e o DNA, impedindo a replicação do DNA e levando a morte celular (MORONES *et al.*, 2005). Outro

mecanismo conhecido é a ligação dos íons carregados positivamente com a membrana celular bacteriana carregada negativamente, o que causa rompimento das paredes celulares e de proteínas superficiais, levando a morte celular (SUI et al., 2006). E ainda há um terceiro mecanismo onde há a penetração dos íons de prata na célula bacteriana, causando inativação de enzimas e produzindo H_2O_2 , levando à morte celular (RAFFI et al., 2008)

2.2 IMPACTOS AMBIENTAIS

O mercado brasileiro consome toneladas de plástico anualmente, desta forma gera-se uma grande demanda de produção de bens e consumo. Segundo o Manual de Educação do consumo sustentável (2005, MMA) os resíduos domésticos e comerciais são compostos de um terço da sua totalidade por embalagens plásticas, sendo que aproximadamente 80% destes resíduos não são reaproveitados, afetando diretamente a maximização do volume dos aterros sanitários e diminuindo sua vida útil.

Os resíduos urbanos e comerciais geram um relevante problema para a sociedade, sendo oneroso aos responsáveis pela limpeza pública, pois uma quantidade expressiva destes são descartados de forma incorreta no meio ambiente, necessitando de um destino adequado, através de recursos técnicos e financeiros que estão cada vez mais limitados. O manejo inadequado e o consumo desenfreado de materiais de bens e consumo afetam diretamente a qualidade de vida humana (LIMA, 2004).

2.2.1 Sustentabilidade

O uso de bioplástico tem sido uma alternativa para geração de atividades mais sustentáveis, pois não são dependentes de recursos não renováveis e ainda introduzem no meio ambiente uma menor quantidade de emissão de CO_2 .

Cada vez mais se intensifica a busca por produtos naturais com propriedades poliméricas que possam contribuir para a sustentabilidade. Há uma tendência mundial por produtos que não causem impacto negativo ao meio ambiente. Os biopolímeros sustentáveis devem seguir os três pilares do desenvolvimento sustentável que são zelar pela harmonia da tríade: desenvolvimento econômico, social e a proteção ambiental (LIGOWSKI, 2015).

Os biopolímeros, os polímeros biodegradáveis e os polímeros verdes, se enquadram no conceito de sustentabilidade, que segundo a comissão mundial do meio ambiente e desenvolvimento (*World Commission on Environment and Development – WCED*), ressalta que desenvolvimento sustentável é aquele que atende às necessidades do presente sem comprometer a habilidade das gerações futuras.

2.2.2 Mercado dos biopolímeros

O mercado dos biopolímeros ainda é recente no Brasil, porém se espera uma produção em larga escala para o futuro, apesar de haver algumas dificuldades a serem superadas como nível de consciência do consumo sustentável, custo de material e implementação em pesquisas para o desenvolvimento que no Brasil ainda é muito baixo (BRITO et al, 2011).

O mercado dos biopolímeros e polímeros biodegradáveis no Brasil são representados pelos seguintes fornecedores: Cargill (PLA); Biomater (amido); PHB Industrial (PHB); Basf (Ecoflex®, blenda de Ecoflex®/Amido – Ecobras® e blenda de Ecoflex®/PLA – Ecovio®); Corn Products (amido e Ecobras®); e, Perstorp (PCL). A Figura 3 ilustra uma estimativa que foi empregada para o ano de 2015 do mercado dos biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes no Brasil.

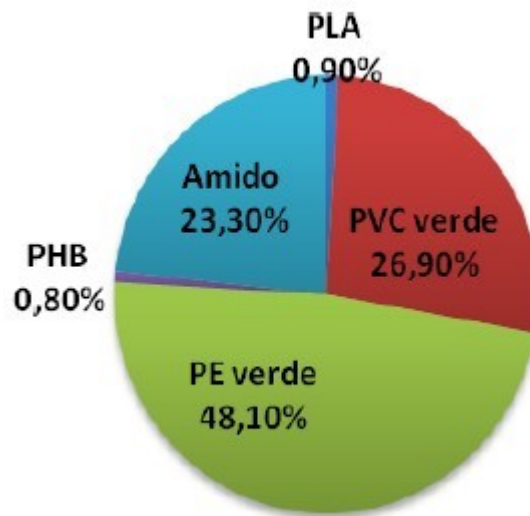


Figura 3: Estimativa do mercado de biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros verdes empregada para o ano de 2015 no Brasil.

Fonte: Adaptado Lancellotti, 2010.

Embora a produção nacional ainda seja baixa, o Brasil é considerado o quarto maior produtor mundial de casulos verdes do bicho-da-seda (MENDONÇA et al., 2010). De acordo com o relatório da SEAB - Secretaria da Agricultura e do Abastecimento o Paraná é o maior produtor nacional sendo que na safra deste estado foi responsável por 98% da produção de casulos verdes que se realiza a extração da sericina no país.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 OBTENÇÃO DA SERICINA E PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE SERICINA

Sericina da seda foi extraída dos casulos do bicho da seda *Bombyx mori*. Para facilitar a extração, os casulos foram cortados em pequenos pedaços exemplificados na Figura 4 e então imersos em água destilada na proporção 3:100 (m/v), os recipientes foram tampados com papel filtro.

A extração foi realizada em 2 etapas. Primeiramente, a solução aquosa de SER (sericina), foi extraída com água quente a 120°C na pressão manométrica correspondente a 1 kgf/cm² durante 60 min em autoclave. Após processo de extração em autoclave a solução foi armazenada em garrafas PET e levadas ao freezer onde foram mantidas a -20°C durante 24 horas para precipitação. Após este período a solução foi retirada do freezer e deixada à temperatura ambiente (25°C) até descongelar (aproximadamente 12 horas). Por fim a SER foi obtida por filtração a vácuo (TURBIANI, 2011).



Figura 4: Casulos limpos e cortados para a etapa de extração.

Fonte: GAMERO, 2017

A solução de SER foi obtida a partir da dissolução de 1,0 g de SER em 100 mL de água destilada como se observa na Figura 5 sob agitação constante e aquecimento. Após a total dissolução da sericina no solvente este foi reajustado prevenindo perdas por evaporação resultando em uma solução aquosa de SER com

concentração de 1% (m/v).



Figura 5: Solução de Sericina
Fonte: Próprio autor

3.2 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE ÁLCOOL POLIVINÍLICO

A solução de PVA foi obtida a partir da dissolução direta do polímero em água destilada. Para essa solução 1,00 g de PVA foi dissolvido em 100 mL de água destilada sob agitação constante e aquecimento, após a total dissolução do PVA no solvente este foi reajustado prevenindo perdas por evaporação resultando em uma solução aquosa de PVA com concentração de 1% (m/v).

3.3 PREPARAÇÃO DA SOLUÇÃO DE CERA DE ABELHA

A solução de cera de abelha foi obtida a partir da dissolução direta do lipídio em etanol absoluto. Para essa solução, 1,00 g de cera de abelha foi dissolvido em 100 mL do solvente sob agitação constante e aquecimento, após a total dissolução da cera no solvente, este foi reajustado prevenindo perdas por evaporação resultando

em uma solução aquosa de cera de abelha com concentração de 1% (m/v).

3.4 OBTENÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS

Os filmes compósitos foram obtidos pela técnica de “*casting*” que consiste em obter uma solução homogênea dos materiais que compõem o compósito. Essa solução por sua vez é obtida a partir de uma mistura simples das soluções dos componentes individuais. As misturas e nomenclatura dos filmes compósitos produzidos são detalhados na Tabela 1.

Essas soluções por sua vez foram transferidas para placas de teflon (diâmetro = 7 cm), e levadas a uma estufa de circulação de ar (Marconi – MA035, Brasil), a 40°C, por 24 horas, para formação do filme compósito a partir da evaporação do solvente. Um fluxograma do processo é apresentado na Figura 6. Antes de sua caracterização, as blendas foram armazenadas por 72 horas em dessecadores a uma umidade relativa de 52% (solução saturada de nitrato de magnésio) e temperatura de 25 °C para uniformizar seu teor de umidade.

Tabela 1: Volume utilizados para a síntese dos nanocompósitos

Soluções 1,0 % (m/v)					
Nomenclatura	PVA (mL)	Sericina (mL)	Cera (mL)	Glicerol (mL)	AgNO ₃ (mL)
F1Ag	9	9	2	0	0,2
F2Ag	9	9	0	2	0,2
F3Ag	8	8	2	2	0,2
F4Ag	9	9	1	1	0,2
F1	9	9	2	0	0
F2	9	9	0	2	0
F3	8	8	2	2	0
F4	9	9	1	1	0

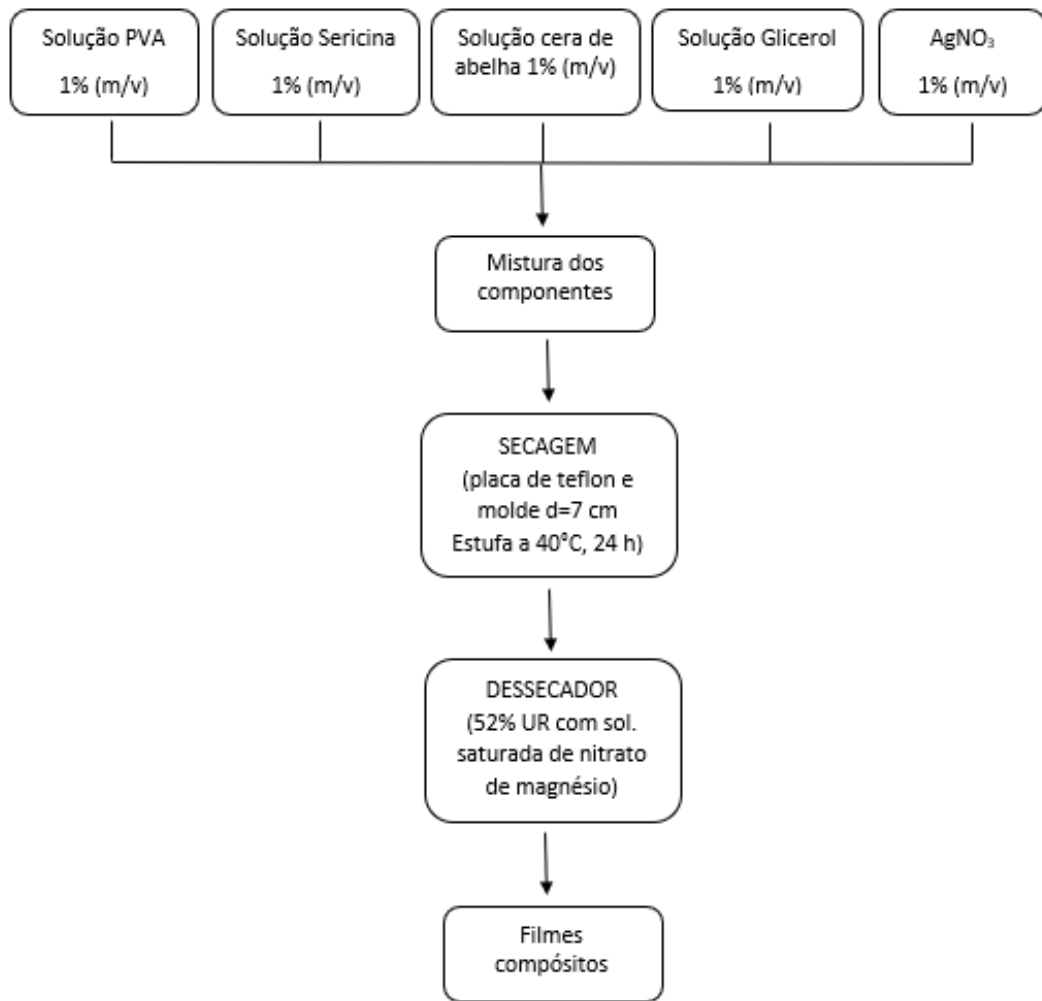


Figura 6: Fluxograma da confecção dos filmes compósitos

Fonte: Próprio autor

3.5 CARACTERIZAÇÃO DOS BIOFILMES

3.5.1 Espectroscopia infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A espectroscopia no infravermelho (FTIR) foi realizada em um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 100, no modo refletância total atenuada (ATR). Todas as amostras foram analisadas com janela espectral na região entre 4000 e 600 cm^{-1} , com 64 varreduras e resolução de 2 cm^{-1} .

3.5.2 Análise termogravimétrica (TGA)

As curvas termogravimétricas foram obtidas em um termo-analisador Perkin Elmer STA6000, em porta amostra de platina, com aproximadamente 10 mg de amostra. Essas foram mantidos à 70 °C por 5 minutos antes de serem aquecidas em uma faixa de temperatura entre 70 a 700 °C. A razão de aquecimento utilizada foi de 5°C.min⁻¹, conduzidas sob atmosfera inerte de nitrogênio com fluxo de 20 mL.min⁻¹.

3.5.3 Análise mecânica – ensaio de tração

Para a realização dos ensaios de tração foi utilizado um texturômetro modelo TA.HD.- plus - Stable Micro Systems, seguindo a norma ASTM D882-02 (Método de Teste Padrão para Propriedades de Tração de Folha Plástica Fina). As amostras de cada formulação foram cortadas com 25 mm de comprimento e 10 mm de largura e ajustadas nas garras do equipamento (Figura 7). A taxa de tração utilizada nos nanocompósitos foi de 1 mm.s⁻¹, com uma distância inicial entre as garras de 15 mm. A célula de carga aplicada foi de 5 kgf.

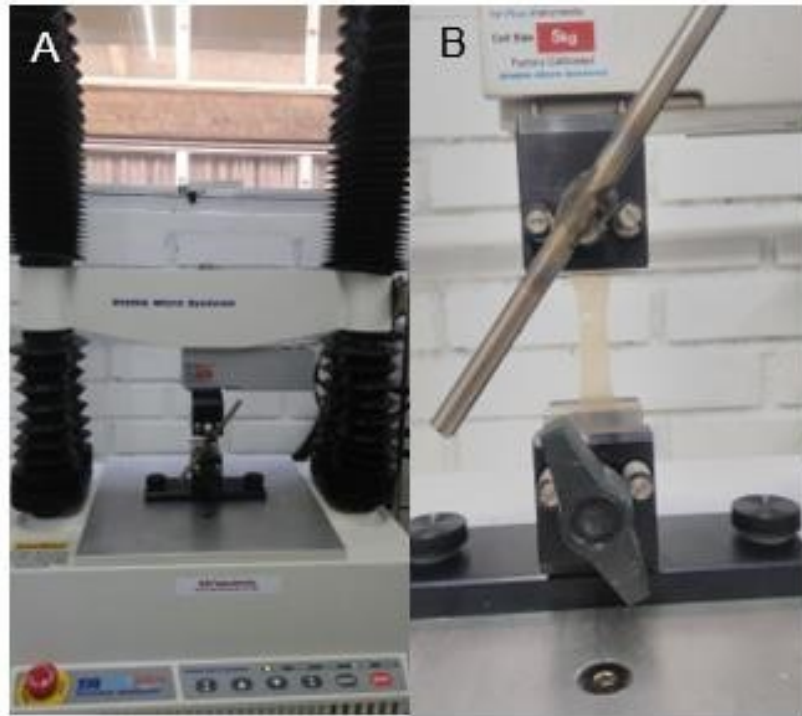


Figura 7: A) Texturômetro com filme compósito em análise de tração. B) Filme compósito ajustado nas garras do equipamento

Fonte: Próprio autor

4. RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 APARÊNCIA DOS FILMES COMPÓSITOS

Dentre todas as amostras preparadas somente as amostras F2Ag, F3Ag, F2 e F3 formaram filmes com sucesso, este fato está ligado a presença da glicerina em quantidades suficientes para realizar o efeito plastificante no filme compósito. As demais amostras resultaram em compósitos quebradiços sem plasticidade o que impossibilitou a formação de um filme com propriedades plásticas.

A aparência dos filmes compósitos obtidos é apresentado na Figura 8, os filmes compósitos sem os íons Ag^+ apresentaram transparência e brilho elevado e os filmes compósitos com os íons Ag^+ apresentaram leve coloração amarelo/marrom. Essa coloração é atribuída possivelmente a reação entre grupos específicos da proteína com os íons Ag^+ . Esse tipo de reação quelante tem como característica fundamental a formação de compostos com absorção de luz na região visível do espectro de luz resultando na coloração do filme (HORISKOSHI; SERPONE, 2013).

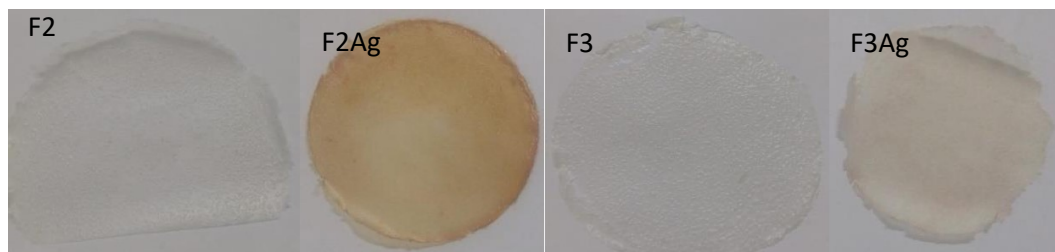


Figura 8: Filmes compósitos F2Ag, F3Ag, F2 e F3.

Fonte: Próprio autor

4.2 COMPORTAMENTO TÉRMICO DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX

O comportamento térmico dos filmes compósitos utilizando o GLY (glicerol) como plastificante foi estudado a partir de ensaios termogravimétricos dos compósitos e dos principais componentes que formam as blendas poliméricas. Inicialmente observa-se o perfil termogravimétrico dos materiais puros (Figura 9) que juntamente com a análise

diferencial termogravimétrica nos fornece informações sobre como ocorre a degradação dos materiais quando isolados.

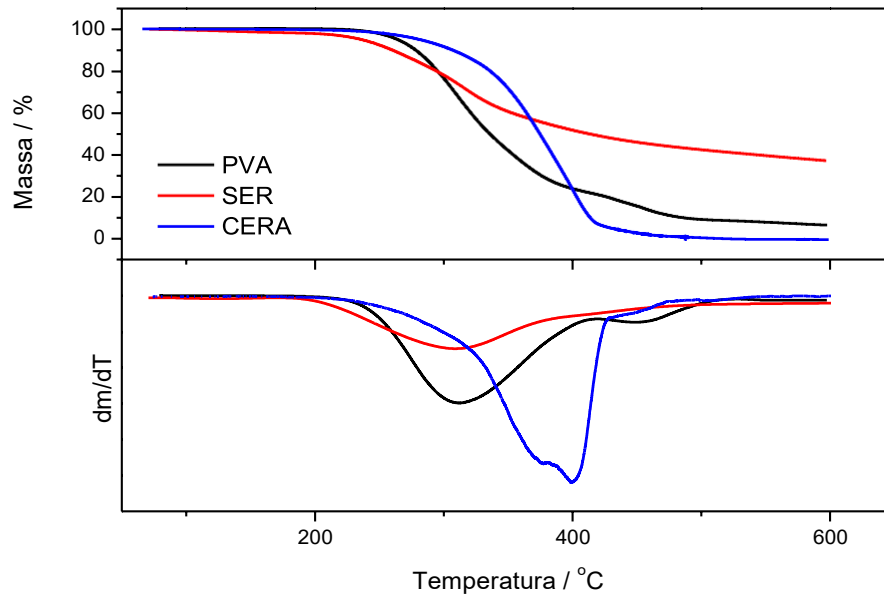


Figura 9: Perfil Termogravimétrico e Análise térmica Diferencial dos materiais puros (PVA, Sericina e Cera de abelha)

A SER apresenta ao menos dois processos de perda de massa, o primeiro em aproximadamente 245 °C relacionado a perda de massa ocasionada pela cisão da ligação peptídica a evoluções gasosas relacionadas. O segundo em aproximadamente 425°C, observado de forma sobreposta ao primeiro processo, conforme observado pela curva diferencial, sendo relacionado a perda de massa por oxidação de cadeias mais estáveis. A massa residual é elevada ao final do processo (37,4 %) estes resultados estão coerentes com os observados por Tsukada (1978), que realizou estudos mais detalhados sobre o comportamento térmico da SER extraída de diversas formas.

O PVA por sua vez tem seu comportamento térmico bem conhecido, apresentando dois processos térmicos de perda de massa, o primeiro e mais intenso relacionado à desidratação das cadeias poliméricas e o segundo relacionado à clivagem das cadeias poliméricas apresentando baixa massa residual visto a grande liberação de voláteis. (TSUCHIYA; SUMI, 1969; YANG *et al.*, 2012).

A cera de abelha apresenta ao menos dois processos de perda de massa que estão sobrepostos com máximo de degradação em aproximadamente 400 °C. Esses processos são atribuídos a evaporação/degradação de lipídeos ou ácidos graxos de

diferentes tamanhos de cadeia carbônica o que resulta no ponto de ebulição variável entres esses componentes justificando o fato de existir mais de um processo de perda de massa. Observa-se um baixo teor de cinzas ($< 1\%$) para a cera de abelha, pois como os processos de massa são atribuídos a evaporação o teor de cinzas então somente existe devido a pequenas contaminações que possam existir.

Em relação aos filmes compósitos produzidos os perfis termogravimétricos são apresentados nas Figuras 10 e 11 com e sem a presença de íons Ag^+ respectivamente. Pode-se observar a partir das curvas diferenciais que, existem ao menos três processos que envolvem a perda de massa. Estes são bem definidos e o primeiro processo ocorre com máximo em torno de $200\text{ }^\circ\text{C}$ atribuído possivelmente a evolução do glicerol, uma vez que não se observa esse processo nos filmes compósitos sem a presença do plastificante. O processo que ocorre em $350\text{ }^\circ\text{C}$ é atribuído a degradação da proteína e a desidratação da cadeia polimérica do PVA e com máximo em torno de $450\text{ }^\circ\text{C}$ observa-se a clivagem da cadeia polimérica do PVA. Temperaturas coerentes quando se observa o perfil termogravimétrico dos materiais puros. Em aproximadamente $400\text{ }^\circ\text{C}$ tem-se o máximo de degradação referente a cera de abelha que surge sobreposto no processo. O deslocamento destes picos de degradação que ocorre em relação aos materiais puros sugere uma possível interação favorável entre os materiais.

Não se observou alteração significativa na estabilidade térmica das blendas quanto à presença dos íons Ag^+ . Porém ao se observar o mecanismo de degradação observa-se que as blendas poliméricas com a presença dos íons Ag^+ não apresentam o processo de perda de massa que ocorre em $450\text{ }^\circ\text{C}$ devido provavelmente a um processo catalítico relacionado a presença dos íons na blenda polimérica que na verdade faz com que este processo seja sobreposto aos processos anteriores. O teor de cinzas também é efetivamente maior quando os íons estão presentes e isso é atribuído a formação de compostos termicamente estáveis, como óxidos do metal.

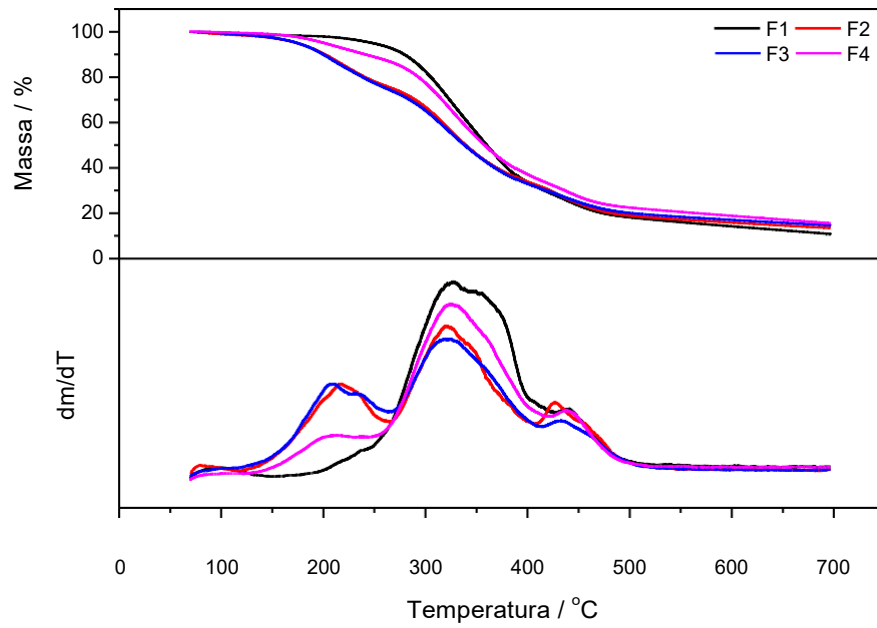


Figura 10: Perfil termogravimétrico dos filmes compósitos SER/PVA/ WAX e dos filmes não formados sem a presença de íons Ag⁺

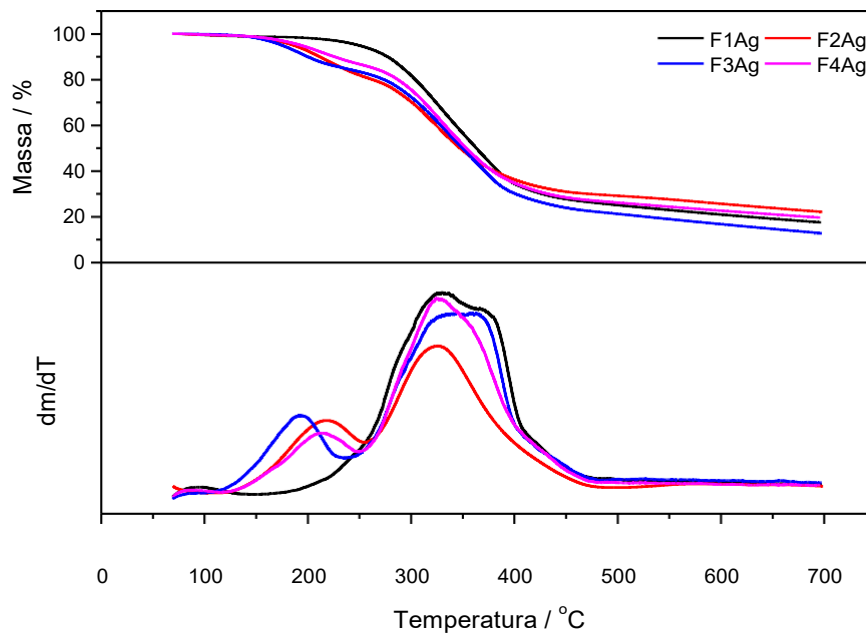


Figura 11: Perfil termogravimétrico dos filmes compósitos SER/PVA/ WAX e dos filmes não formados com a presença de íons Ag⁺

4.3 ANÁLISE ESPECTROSCÓPICA POR INFRAVERMELHO COM TRANSFORMADA DE FOURIER DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX

Os espectros de FTIR-ATR da SER extraída dos casulos, do PVA, da cera de abelha são apresentados na Figura 12. Observa-se um comportamento bastante comum em relação ao espectro da SER, este exibe bandas características de proteínas como as de amida I, II, e III, em aproximadamente 1630, 1520, e 1230 cm^{-1} , respectivamente. Amida I está relacionada a deformação axial da ligação C=O do grupo amida. Amida II apresenta deformações angulares da ligação N-H e vibração de ligação C-N; amida III é atribuída principalmente a vibração da ligação C-N acoplada com a deformação angular no plano do grupo N-H. A absorção do estiramento N-H de grupos amida aparece aproximadamente em 3300 cm^{-1} essa banda encontra-se em sobreposição a forte absorção do grupo O-H de resíduos de amino ácido como a serina. Bandas em aproximadamente 1400 e 1060 cm^{-1} são atribuídas a vibração angular da ligação C-H e a deformação angular O-H respectivamente. Estes resultados estão em acordo com os observados por Teramoto e Miyazawa (2005), que observaram o comportamento espectroscópico da SER extraída em diversas composições de solventes etanol:água.

O espectro relacionado ao PVA apresenta bandas características do polímero sendo a banda do estiramento do grupo OH com máximo em aproximadamente 3300 cm^{-1} bastante evidente. Outras bandas como deformação do grupo CH em 2940 cm^{-1} , deformação do grupo CO em 1730 cm^{-1} e a deformação angular do seguimento (CO)-C-OH em 1093 cm^{-1} estas bandas estão de acordo com o observado na literatura para o PVA (MAREL, 1976).

Por fim o espectro da cera de abelha possui características de espectros de ácidos graxos ou lipídeos com bandas evidentes em 2900 cm^{-1} relacionado a deformação do grupo CH abundante nas cadeias carbônicas e banda próximo a 1700 referente a deformação da carbonila.

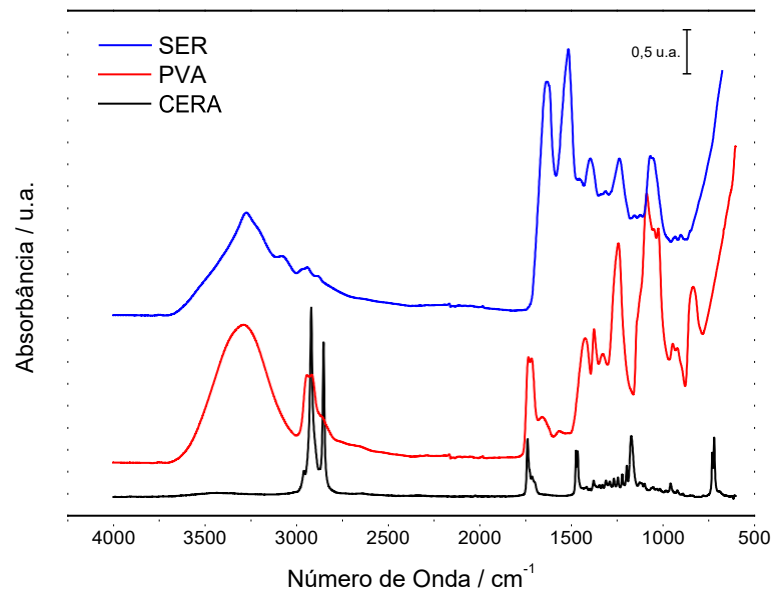


Figura 12: Espectroscopia por infravermelho dos materiais puros (PVA, Sericina e Cera de abelha)

Em relação aos filmes compósitos sem a presença dos íons prata os espectros são apresentados na Figura 13. É possível observar claramente que nos filmes F1, F3 e F4 existe sinais mais evidentes da banda relacionada a deformação dos grupos CH devido a presença da cera de abelha nestes materiais. Um indício da interação dos matérias individuais na formação do compósito é deformação das bandas relacionada a banda de amida I proveniente da SER. A deformação desta banda resulta da alteração da estrutura secundária da proteína e é mais evidente nos filmes F1 e F4, acredita-se que essa alteração da estrutura secundária da proteína ocorre pois a mesma se encontra interagindo com maior intensidade com os demais materiais não necessita dessa forma manter a estrutura tridimensional que apresenta quando a mesma se encontra pura.

Quando observamos os espectros de infravermelho dos filmes compósitos com a presença dos íons Ag^+ na figura 14, fica claro também a presença da cera de abelha nos filmes F1Ag, F3Ag e F4Ag. Porém não se observa alteração significativa das bandas relacionadas a Amida I em todos os filmes. Esse efeito pode ter ocorrido devido a presença dos íons Ag^+ que interagem com grupos específicos da proteína impedindo que ela realize interações com os demais materiais mantendo assim sua estrutura secundária. Em ambos os casos é possível observar que existem indícios

de todos os materiais de formação nos espectros de infra vermelho dos filmes compósitos.

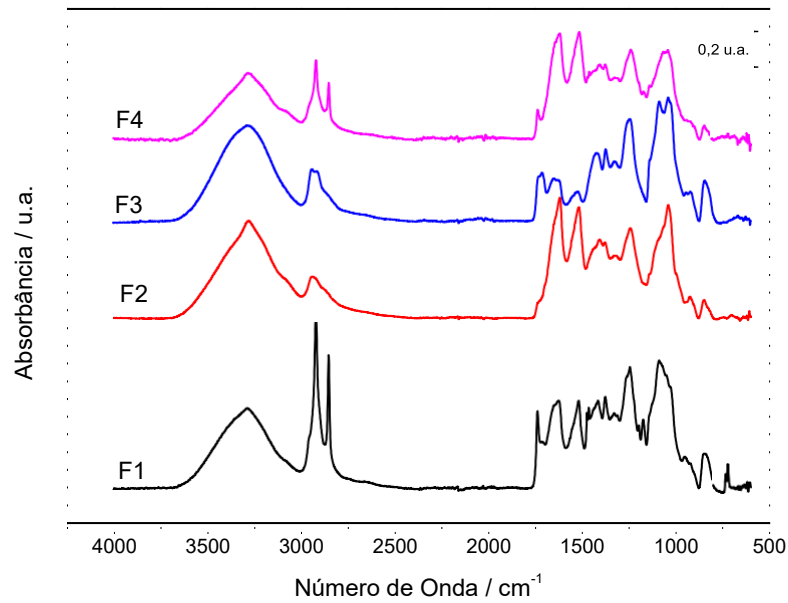


Figura 13: Espectroscopia por infravermelho dos filmes compósitos e dos filmes não formados sem adição de íons Ag⁺

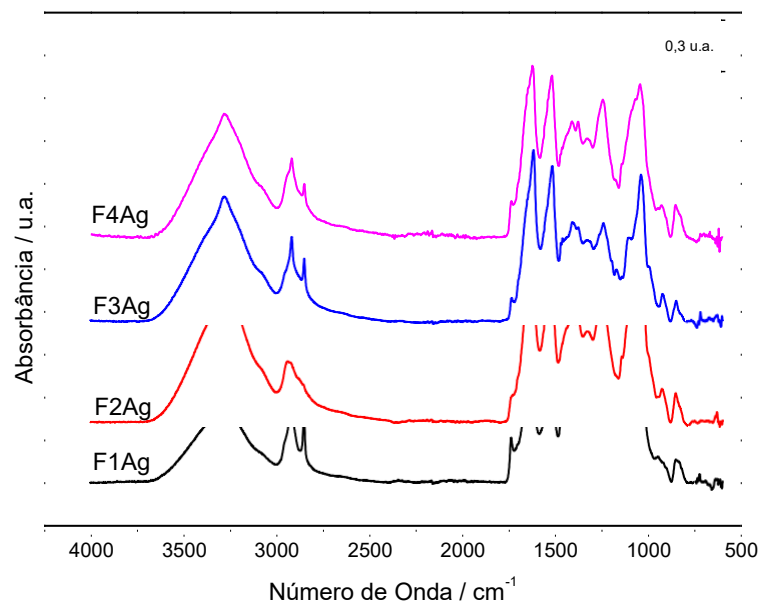


Figura 14: Espectroscopia por infravermelho dos filmes compósitos e dos filmes não formados com adição de íons Ag⁺

4.4 ENSAIOS DE TRAÇÃO DOS FILMES COMPÓSITOS SER/PVA/WAX

Os ensaios de tração dos filmes compósitos são apresentados na Figura 15. Esses ensaios permitem a determinação do módulo de Young (módulo de elasticidade), medida que indica o nível de rigidez do material, além de indicar a tensão máxima de ruptura e o estiramento do material. Todos esses dados são apresentados na Tabela 2.

As propriedades mecânicas são de fato resultantes de interações a nível molecular. Dessa forma os ensaios mecânicos dos filmes compósitos podem comprovar características dos filmes observadas em outras análises.

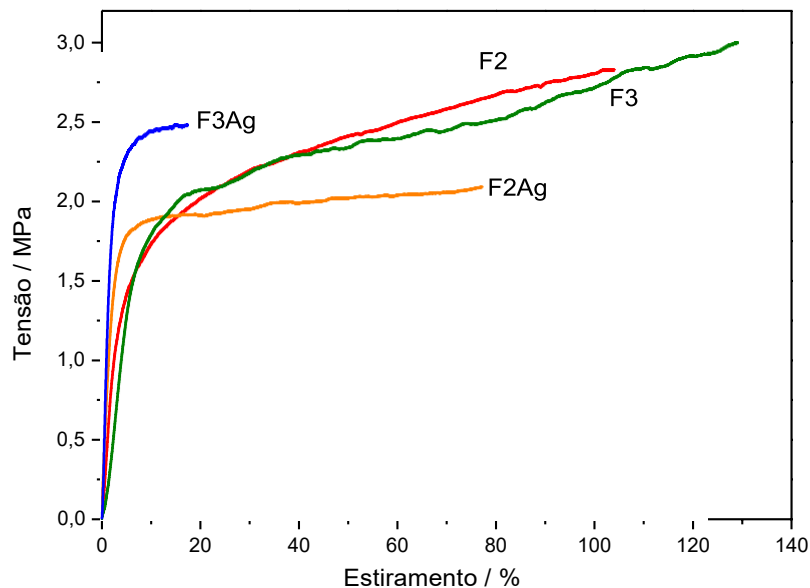


Figura 15: Ensaio de tração dos filmes compósitos F2, F3, F2Ag e F3Ag

Tabela 2: Propriedades de tração das blendas poliméricas F2N e F3N (biofilmes com nitrato de prata) e F2SN e F3SN (biofilmes sem nitrato de prata)

	Módulo de Young (Mpa)	Limite de elasticidade (Mpa)	Limite de ruptura (Mpa)	Limite de ruptura (%)
F2	457	1,23	2,82	104,0
F2Ag	723	1,59	2,09	77,2
F3	445	1,52	3,00	129,0
F3Ag	1323	2,00	2,49	17,3

Ao se considerar a presença da cera de abelha nos filmes compósitos não se observou relação com a resistência nem com a elasticidade do filme. De certa forma este resultado é positivo, pois fica claro que a cera de abelha não afeta as propriedades mecânicas dos filmes.

Ao se considerar a presença ou não dos íons Ag^+ fica evidente que este possui maior efeito sobre o material. Os filmes sem a presença de prata apresentam um maior limite de ruptura, efeito este possivelmente está ligado a maior interação dos materiais, interação essa que tem evidências claras nos espectros de infravermelho.

Outra situação a se considerar é inclinação da região plástica de deformação. Com a presença de íons prata não se observa inclinação diferentemente do que ocorre quando tem-se os filmes sem a presença de prata. Esse efeito está relacionado ao fato que os íons Ag^+ interagem com a proteína diminuindo a interação da proteína com as cadeias poliméricas do PVA por exemplo. Dessa forma a deformação do material com íons prata é proveniente principalmente do cisalhamento entre as cadeias poliméricas e no caso do material sem íons prata a deformação exibe um aumento de tensão, pois existe o entrelaçamento das cadeias poliméricas que prolonga a força necessária pra o rompimento do filme.

O módulo de Young para os materiais que possuem íons prata é maior o que representa materiais mais resistentes a deformação. Esse efeito está relacionado possivelmente a maior cristalinidade do filme compósito.

5. CONCLUSÃO

O estudo apresenta um método alternativo e ambientalmente menos impactante, inovando a área de materiais e, contudo, minimizando impactos ambientais futuros por se tratar de um biopolímero que tem maior potencial em ser degradado.

Dentre as amostras preparadas apenas os ensaios F2Ag, F3Ag, F2 e F3 obtiveram sucesso na formação de filmes, sendo assim o acréscimo de glicerol em quantidade suficiente demonstrou o efeito plastificante nos filmes compósitos. As análises termogravimétricas demonstraram que não houve alteração significativa na estabilidade térmica das blendas quanto à presença dos íons Ag^+ , quando comparado aos filmes sem a presença dos íons Ag^+ . Apesar da presença da cera de abelha nos filmes compósitos não se observou relação com a resistência nem com a elasticidade do filme. Porém pode-se concluir que a cera de abelha não afeta as propriedades mecânicas dos filmes e ainda se observou que o módulo de elasticidade dos filmes com íons de prata possui maior resistência.

Pode-se concluir que a cera de abelha adicionado a matriz polimérica não conseguiu suprir a necessidade da adição de um plastificante para obtenção dos filmes compósitos.

Desta forma os filmes compósitos possuem potenciais aplicações, destacando-se para diversos usos em embalagens, alimentos e na área biomédica, havendo grandes expectativas com relação ao uso de biopolímeros obtidos de fontes renováveis.

Destaca-se ainda que estudos futuros devem ser realizados, afim de se melhorar as propriedades mecânicas dos filmes compósitos com a adição de um agente antibactericida que não interfira nestas propriedades. E deve-se ainda realizar testes microbiológicos para comprovação da eficácia do filme compósito em relação a determinadas bactérias que causam infecções comuns de pele e sua correlação com antibióticos mais utilizados, que tem a mesma finalidade do filme compósito.

REFERÊNCIAS

ALMEIDA, Pedro Miguel Martins da Costa; MAGALHÃES, Victor Hugo da Silva. **Polímeros**. Porto: Universidade Fernando Pessoa, 2004. 17 p.

ANDRADE, C., “**Compêndio de nomenclatura macromolecular**”, UNLZ, Zamora, 1995.

AOYAMA, K. **Estudo de mercado: Bioplástico**. Embaixada do Brasil em Tóquio. Tóquio: SECOM – Setor de Promoção Comercial, 2007, p. 14.

ARAÚJO, E. M.; CARVALHO, L. H.; FOOK, M. V. L. Propriedades mecânicas de Blendas Ps/ resíduos de borracha-influência da concentração, granulometria e método da moldagem. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.19, n.3, p. 45-52, 1997. DOI: 10.1590/S0104-14281997000300008.

ASHORI, Alireza. Wood-plastic composites as promising green—composites for automotive industries. **Bioresource Technology**. Vol. 99. pp. 4661-4667. 2008.

BEATRIZ, A.; ARAÚJO, Y.J.K.; LIMA, D.P. **Glicerol: Um Breve Histórico e Aplicação em Sínteses Estereosseletivas**. *Quim. Nova*, Rio de Janeiro, v. 34, n. 2, p. 306-319, 2011.

BRITO, G. F. *et al.* Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 2, n. 6, p.127-139, 31 set. 2011. ISSN 1809-8797.

BRUNELLI, Deborah Dibbern. **Materiais Compósitos Poliméricos**. São José dos Campos: Profa. Dr. Deborah Dibbern Brunelli, 2012. 46 slides, color.

CALDEIRA, Mariana S. **Produção de nanocompósito utilizando diferentes fontes de celulose como reforço**. 2013. Dissertação (Mestrado em Energia na Agricultura).

Faculdade de Ciências Agrônômicas. Botucatu. SP. 2013. Disponível em: <<http://www.pg.fca.unesp.br/Teses/PDFs/Arq1216.pdf>>. Acesso em: 15 out. 2017.

CALLISTER JUNIOR, William D.. **Ciência e engenharia dos materiais: Uma introdução**. 5. ed. Rio de Janeiro: Ltc, 2000. 620 p.

CAN, Li et al. Otimização do material de revestimento composto de cera de abelha com base de álcool de polivinil modificado com α -Fe₂O₃ modificado com nanocristalino. **Transactions Of The Chinese Society Of Agricultural Engineering**, China, v. 30, n. 2, p.243-250, fev. 2014.

CANEVAROLO JUNIOR, Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Altliber, 2006. 282 p.

GAMERO, Patrícia Dias. **EFEITO DO GLUCONATO DE CÁLCIO EM BLENDS POLIMÉRICAS SERICINA / ÁLCOOL POLI (VINÍLICO)**. 2017. 69 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Processos Químicos e Biotecnológicos, Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Toledo, 2017.

GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J. L. **Water and glycerol as plasticizers affect mechanical and water vapor barrier properties of an edible wheat gluten film**. *Journal of Food Science*, Chicago, v.58, n.1, p.206-211, 1993.

HOLANDA, P. R. H.; MATA S. F.; LIMA, A. G. B. **Propriedades físicas e secagem de casulos do bicho-da-seda em leito fixo: uma investigação teórica e experimental**. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v.6, n. 2, p.101-114, 2004.

HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. Introduction to Nanoparticles. In: HORIKOSHI, S.; SERPONE, N. (Ed.). **Microwaves in Nanoparticle Synthesis: Fundamentals and Applications**. Wiley Online Library, 2013, p. 1-24. Disponível em: <http://onlinelibrary.wiley.com/book/10.1002/9783527648122> . Acesso em: 25 maio de 2018.

IUPAC. **Polymer.blends**. Disponível:<<https://www.iupac.org/home/publications/guidelines-for-drafting-reports/references.html>>. Acesso em: 31 out. 2017.

LANCELLOTTI, A. **Bioplastics in Brazil: Beyond the Green Speech**. *Frost & Sullivan*. 2010.

LEÃO, A. L.; CHERIAN, B. M.; SOUZA, S. F. **Isolation of nanocellulose from pineapple leaf fibres by steam explosion**. *Carbohydr Polym*, v. 81, p. 720-725, 2010.

LIGOWSKI, E. S.; BENEDITO, C. D.; FUJIWARA, S. T. Materiais compósitos a base de fibras da cana-de-açúcar e polímeros reciclados obtidos através da técnica de extrusão. **Polímeros**, v. 25, n. 1, p. 70-75, 2015.

LIMA, Luiz Mário de Queiroz. **Lixo: Tratamento e Biorremediação**. 3. ed. Rio de Janeiro: Hemus, 2004. 266 p.

LIN, M., WEIREN, H.; AIMIN, H.; LISHUO, L.; QIAONA, W.; ZILUN, H. **Mechanism of conformational transition of silk fibroin in alcohol-water mixtures**. *Chinese Journal of Chemistry*, v. 29, p. 877-882, 2011.

LIRA, Thiago Silver. **Avaliação de dois métodos de produção de cera de abelhas na zona da mata alagoana**. 2011. 28 f. TCC (Graduação) - Curso de Agronomia, Universidade Federal do Alagoas, Rio Largo, 2011.

MANO, Eloisa Biasotto; MENDES, Luís Claudio. **Introdução a polímeros**. 2. ed. Rio de Janeiro: Edgard Blucher, 2004. 208 p.

MAREL, H. W. van Der; BEUTELSPACHER, H.. **Atlas of Infrared Spectroscopy of Clay Minerals and their admixtures**. Amsterdam: Elsevier Scientific, 1976. 396 p.

MATTA-JUNIOR, M. D. Caracterização de biofilmes obtidos a partir do amido de ervilha (*Pisum sativum*) associado à goma xantana e glicerol. 2009. 113 f. **Dissertação**

(Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Escola Superior de Agricultura Luiz de Queiroz. Piracicaba, 2009.

MAUERSBERGER, H. R. **Matthews`Textile Fibers Their Physical, Microscopic, and Chemical Properties**. 6° ed. Chapman & Hall, Londres, 1954.

MIRACLE, D.B.; DONALDSON, S.L. ASM **Handbook - Composites**. ASM, International, v. 21, 2001.

MORONES, J. R., ELECHIGUERRA, J. L., CAMACHO, A., HOLT, K., KOURI, J. B., RAMIREZ, J. T., The bactericidal effect of silver nanoparticles. **Nanotechnology**, v. 16, p. 2346-2352, 2005.

Norma ABNT NBR 15448-1. **Embalagens plásticas degradáveis e/ou de fontes renováveis**. Parte 1: Terminologia.

OSWALDO CRUZ (Brasil). **Álcool Polivinílico**. Disponível em: <<https://www.oswaldocruz.br/Álcoolpolivinílico2003.pdf>>. Acesso em: 30 out. 2017.

PACHEKOSKI, Wagner Mauricio; DALMOLIN, Carla; AGNELLI, José Augusto Marcondes. Blendas Poliméricas Biodegradáveis de PHB e PLA para Fabricação de Filmes. **Polímeros: Ciência e tecnologia**, São Carlos, v. 24, n. 4, p.501-507, mar. 2014.

PANDIAN, Sureshbabu Ram Kumar et al. MECHANISM OF BACTERICIDAL ACTIVITY OF SILVER NITRATE – A CONCENTRATION DEPENDENT BI-FUNCTIONAL MOLECULE. **Brazilian Journal Of Microbiology**. Tamilnadu, p. 805-809. 18 fev. 2010.

PRADELLA, José Geraldo da Cruz. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. São Paulo: Centro de Gestão e Estudos Estratégicos, 2006. 119 p.

RAFFI, M., HUSSAIN, F., BHATTI, T. M., AKHTER, J. I., HAMEED, A., HASAN, M.

M., Antibacterial characterization of silver nanoparticles against E. coli ATCC 15224. **Journal of Materials Science e Technology**, v.24, p. 192-196, 2008.

SAROVART, S.; SUDATIS, B.; MEESILPA, P.; GRADY, B. P.; MAGARAPHAN, R. 20 03. The use of sericin as an antioxidant and antimicrobial for polluted air treatment. **Rev. Adv. Mater. Sci.** 5, 193e198.

SMITH, W.F., **Princípios de ciência e engenharia de materiais**. 3ª Edição ed 1998: McGraw-Hill.

SPINACÉ, Márcia Aparecida da Silva; PAOLI, Marco Aurelio de. A tecnologia da reciclagem dos polímeros. **Química Nova**, Campinas, v. 28, n. 1, p.65-72, 12 nov. 2004.

SUI, Z. M., CHEN, X., WANG, L. Y., XU, L. M., ZHUANG, W. C., CHAI, Y. C., YANG, C. J., Capping effect of CTAB on positively charged Ag nanoparticles. **Physica E**, v.33, p. 308-314, 2006.

TERAMOTO, H., NAKAJIMA, K., TAKABAYASHI, C. Preparation of elastic silk sericin hydrogel. **Bioscience, Biotechnology, and Biochemistry** v.69, p.845-847, 2005.

The use of sericina as na antioxidante and antimicrobial for polluted air treatment. **Advanced Materials**, v.5, p. 193-198, 2003.

VILAPLANA; F.; Stromberg, E.; Karlsson; S. Environmental and resource aspects of sustainable biocomposites. **Polymer Degradation and Stability**, 95, p. 2147-2161, 2010.