



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG



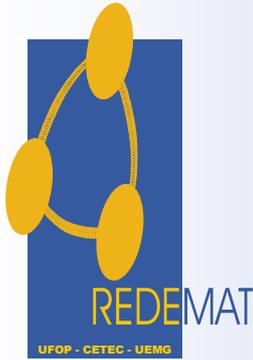
**Dissertação de Mestrado**

**"Análise da ação de colorantes naturais na  
propriedade de biodegradação do  
Poli(hidroxi-butilato) - PHB"**



**Autora: Caroline Salvan Pagnan**  
**Orientador: Prof. Dr. Jairo José Drummond Câmara**  
**Co-orientadora: Profa. Dra. Eliane Ayres**

**Abril de 2014**



# REDEMAT

REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS

UFOP – CETEC – UEMG

Caroline Salvan Pagnan

"Análise da ação de colorantes naturais na propriedade de biodegradação do Poli(hidroxibutirato) - PHB"

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Materiais da REDEMAT, como parte integrante dos requisitos para a obtenção do título de Mestre em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e Seleção de Materiais

Orientador: Prof. Jairo José Drummond Câmara

Co-orientadora: Profa. Eliane Ayres

Ouro Preto, abril de 2014

P139a Pagnan, Caroline Salvan.  
Análise da ação de colorantes naturais na propriedade de biodegradação do Poli(hidroxibutirato) – PHB.[manuscrito] / Caroline Salvan Pagnan. – 2014.  
86 f.: il. color., graf.; tabs.

Orientador(es): Prof. Dr. Jairo José Drummond Câmara e  
Profa. Dra. Eliane Ayres.

Dissertação (Mestrado) - Universidade Federal de Ouro Preto. Escola de Minas. Rede Temática em Engenharia de Materiais.

Área de concentração: Análise e seleção de materiais.

1. Biodegradação - Teses. 2. Coloração - Teses. 3. Radiação ultravioleta - Teses. I. Assis, Paulo Santos. II. Universidade Federal de Ouro Preto. III. Título.

CDU: 662.712:519.16

Catálogo: [sisbin@sisbin.ufop.br](mailto:sisbin@sisbin.ufop.br)



**REDE TEMÁTICA EM ENGENHARIA DE MATERIAIS**  
**UFOP - CETEC - UEMG**  
Pós-Graduação em Engenharia de Materiais



**“Análise da Ação de Colorantes Naturais na Propriedade de Biodegradação do Poli(hidroxibutirato) - PHB”**

**Autor(a): Caroline Salvan Pagnan**

Dissertação defendida e aprovada, em 30 de abril de 2014, pela banca examinadora constituída pelos professores:

Prof. Jairo José Drummond Câmara (Doutor) – Orientador  
Universidade do Estado de Minas Gerais / REDEMAT

Prof. Carlos Alberto Silva de Miranda (Doutor)  
Universidade do Estado de Minas Gerais

Profª Sebastiana Luiza Bragança (Doutora)  
Universidade do Estado de Minas Gerais / REDEMAT

Profª Eliane Ayres (Doutora) – Co-Orientadora  
Universidade do Estado de Minas Gerais / REDEMAT

REDEMAT / Escola de Minas / Universidade Federal de Ouro Preto  
Praça Tiradentes, 20 - Centro - CEP 35.400-000 - Ouro Preto - MG  
Tel./Fax: 31 3559-1596 - Home page: [www.redemat.ufop.br](http://www.redemat.ufop.br) - E-mail: [redemat@redemat.em.ufop.br](mailto:redemat@redemat.em.ufop.br)

## DEDICATÓRIA

*A meus amores, Andréia, Getúlio, Túlio e Artur.*

## AGRADECIMENTOS

A meu orientador, o Prof. Dr. Jairo José Drummond Câmara, por, desde a graduação despertar em seus alunos o interesse pela pesquisa, além de todo o apoio e amizade que me foram oferecido ao longo da realização do trabalho.

À Prof. Dra. Eliane Ayres, minha co-orientadora, por todo o apoio ao longo da pesquisa, me esclarecendo dúvidas, clareando o caminho percorrido e abrindo as portas sempre com disponibilidade para auxiliar.

Ao professor Prof. Dr. Rodrigo Lambert Oréface, que possibilitou a realização da pesquisa com o amparo no LEPCoM – Laboratório de Estudos em Polímeros e Compósitos da Universidade Federal de Minas Gerais, abrindo as portas, oferecendo todo o apoio necessário, permitindo a utilização de equipamentos e materiais, além de suas valiosas considerações que contribuíram para a pesquisa. Além de toda a equipe do LEPCoM, por sua presteza e disponibilidade em ajudar.

Às instituições REDEMAT, UFOP, UEMG, CETEC, UFMG e CAPES.

À Flavia de Paula, aluna da Escola de Design – UEMG, que ofereceu seu auxílio em diversas etapas do trabalho, tornando-o mais fácil e mais divertido.

Ao Prof. Ney Pinheiro Sampaio, pela disponibilidade na realização dos MEVs nesta pesquisa, abrindo as portas do NanoLab - RedeMat - Escola de Minas - UFOP.

À minha família, por serem meu alicerce, possibilitando e apoiando a realização de cada uma das etapas da minha vida. Meus pais, em especial, por serem sempre meus exemplos de persistência, dedicação, coragem e amor. A meu irmão, a quem admiro por, desde tão novo, ter traçado seus objetivos e fazer sempre com muita dedicação tudo o que se propõe a fazer.

Ao Artur, por, além de todo o amor, compreensão e companheirismo, ser um dos meus maiores incentivadores, me impulsionando a adquirir conhecimento. Além do apoio técnico, me ajudando a encontrar soluções para os obstáculos encontrados ao longo do trabalho.

## SUMÁRIO

<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>VI</b>
<b>LISTA DE TABELAS</b> .....	<b>VIII</b>
<b>LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS</b> .....	<b>IX</b>
<b>RESUMO</b> .....	<b>X</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>XI</b>
<b>1 INTRODUÇÃO</b> .....	<b>1</b>
Consumo consciente .....	1
Setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC).....	2
<b>2 OBJETIVOS</b> .....	<b>5</b>
2.1 Objetivo geral .....	5
2.2 Objetivos específicos .....	5
<b>3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA</b> .....	<b>6</b>
3.1 Polímeros <i>commodities</i> .....	6
3.2 Contexto dos biopolímeros .....	8
3.2.1 Poli(hidroxibutirato) – PHB .....	12
3.2.2 Aplicação do PHB no setor de embalagens .....	14
3.3 Colorantes.....	15
3.3.1 Colorantes sintéticos x Colorantes naturais .....	16
3.3.2 Princípios ópticos da coloração .....	18
3.3.3 Obtenção do Colorante.....	20
3.3.4 Colorantes obtidos a partir das sementes de urucum ( <i>Bixa Orellana L.</i> ).....	27
3.4 Inserção do colorante no polímero.....	28
3.5 Avaliação da fixação da cor.....	29
3.6 Avaliação da biodegradação .....	30
<b>4 RECURSOS UTILIZADOS E METODOLOGIA</b> .....	<b>33</b>
4.1 Materiais.....	34
4.2 Metodologia.....	34
<b>5 RESULTADOS E DISCUSSÕES</b> .....	<b>43</b>
5.1 Avaliação da fixação da coloração.....	43
5.2 Ensaio de tração.....	50
5.3 Biodegradação .....	54
5.4 Propriedades térmicas - Análise termogravimétrica (TGA) .....	59
5.5 Interação entre o polímero e os colorantes - FTIR.....	61
<b>6 CONCLUSÕES</b> .....	<b>64</b>
<b>7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS</b> .....	<b>67</b>
<b>REFERÊNCIAS</b> .....	<b>69</b>

## LISTA DE FIGURAS

<b>Figura 1:</b> Polímeros Biodegradáveis .....	11
<b>Figura 2:</b> Alcanigenes latus dsm 1122 - célula no final da fase de acumulação contendo aproximadamente 93% de phb - magnitude: 6000 x.....	14
<b>Figura 3:</b> Espectro Eletromagnético .....	19
<b>Figura 4:</b> Desenho esquemático do sistema caseiro de extração por solvente pressurizado ...	22
<b>Figura 5:</b> Esquema Da Metodologia Adotada .....	33
<b>Figura 6:</b> Processo de extração do colorante a partir das sementes de urucum. ....	35
<b>Figura 7:</b> À esquerda, os líquidos obtidos após a filtração a vácuo, à direita, o líquido de um dos tempos de extração após a secagem parcial em estufa para obtenção da pasta. ....	35
<b>Figura 8:</b> À esquerda o extrato em pó após a filtração sendo macerado e, à direita, o extrato em pó após a passagem pela peneira de 200mesh.....	36
<b>Figura 9:</b> Uma das misturas sendo homogeneizada e polimerizada no reômetro e o polímero após a extração do reômetro sendo resfriado a temperatura ambiente .....	37
<b>Figura 10:</b> Processo para obtenção das lâminas de cada mistura.....	38
<b>Figura 11:</b> As amostras posicionadas no interior da câmara com duas lâmpadas tl uva-1 100w-r/10 e o equipamento utilizado para medição da coloração. ....	39
<b>Figura 12:</b> Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração .....	39
<b>Figura 13:</b> Amostras antes de serem enterradas para o ensaio de biodegradação e as amostras já enterradas para a realização da biodegradação .....	40
<b>Figura 14:</b> Microscopia eletrônica de varredura de amostras do PHB puro [a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo.....	48
<b>Figura 15:</b> Microscopia eletrônica de varredura de amostras do PHB com 3% de colorante na forma de pó obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom[a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo .....	49
<b>Figura 16:</b> Microscopia eletrônica de varredura de amostras do PHB com 3% de colorante na forma de pasta obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo .....	49
<b>Figura 17:</b> Microscopia eletrônica de varredura de amostras do [a] pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom e da [b] região da fratura de PHB com 3% desse colorante. ...	52
<b>Figura 18:</b> Microscopia eletrônica de varredura de amostras da [a] pasta extraída com 5 minutos de exposição ao ultrassom e da [b] região da fratura de PHB com 3% desse colorante.....	53
<b>Figura 19:</b> Microscopia eletrônica de varredura das regiões de fratura do [a] phb puro, do [b] phb com 3% do colorante na forma de pó e do [c] PHB com 3% do colorante na forma de pasta, ambos extraídos com 5 minutos no ultrassom. ....	53
<b>Figura 20:</b> Gráfico representando a perda de massa das amostras de PHB puro e de PHB com acréscimo de colorantes dos grupos de 5 minutos e 60 minutos ao longo do ensaio de biodegradação .....	55
<b>Figura 21:</b> Comparativo entre amostras de PHB puro [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação.....	56

- Figura 22:** Comparativo entre amostras de PHB + 3% de colorante na forma de pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação .....57
- Figura 23:** Comparativo entre amostras de PHB + 3% de colorante na forma de pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação .....57
- Figura 24:** Gráfico com resultados da termogravimetria (TGA) de amostras de PHB puro, pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, pó de 5min e PHB + 3% de pó de 5min ....60
- Figura 25:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de phb puro, pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, pó de 5min e PHB + 3% de pó de 5min .....61
- Figura 26:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de PHB puro, pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, pó de 5min e PHB + 3% de pó de 5min .....62
- Figura 27:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de PHB puro, pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, pó de 5min e PHB + 3% de pó de 5min .....62
- Figura 28:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de pasta de 5min e pó de 5min. ....63

## LISTA DE TABELAS

<b>Tabela 1:</b> Potencial de substituição dos biopolímeros em relação aos polímeros convencionais.....	10
<b>Tabela 2:</b> Capacidade produtiva de polihidroxialcanoatos [PHAs] .....	12
<b>Tabela 3:</b> Propriedades físicas, térmicas e mecânicas de alguns PHAs comercializados .....	13
<b>Tabela 4:</b> Potencial de substituição de PHAs comercializados frente a polímeros provenientes de petróleo.....	13
<b>Tabela 5:</b> Comprimentos de onda para faixa de luz visível.....	19
<b>Tabela 6:</b> Resumo de referências .....	25
<b>Tabela 7:</b> Fonte de extração dos colorantes .....	34
<b>Tabela 8:</b> Evolução da coloração ao longo do tempo de exposição à luz UV - cores geradas a partir dos dados RGB .....	43
<b>Tabela 9:</b> Variação média dos parâmetros RGB e HSL ao longo do tempo de exposição à luz UV .....	45
<b>Tabela 10:</b> Resultados dos ensaios de tração para as amostras de PHB puro, PHB + colorantes extraídos por 5min de exposição ao ultrassom e PHB + colorantes extraídos com 60min de exposição ao ultrassom.....	50
<b>Tabela 11:</b> Reunião de resultados do ensaio de biodegradação realizado com o PHB puro e o PHB com o acréscimo dos colorantes dos grupos de 5 minutos e 60 minutos.....	54

## LISTA DE ABREVIACÕES E SIGLAS

$\mu\text{m}$	Micrometro
$2\theta$	Ângulo de Bragg
Å	Angstrom
ABS	Acrilonitrila butadieno estireno
DSC	Calorimetria exploratória diferencial
DTA	Análise térmica diferencial
FTIR	Espectrometria de absorção na região do infravermelho
g	Grama
MEV	Microscopia eletrônica de Varredura
mm	Milímetros
MO	Microscopia Óptica
MPa	Mega Pascal
N	Newton
nm	Nanômetro
°C	Graus Celsius
PBSA	<i>Poli</i> (butileno succinato adipato)
PC	Poli(carbonato)
PE-HD	Poli(etileno de alta densidade)
PE-LD	Poli(etileno de baixa densidade)
PET	Poli(etileno tereftalato)
PHB	Poli(hidroxibutirato)
PHB/HHx	Poli(hidrohibutirato-hexanoato)
PHB-V	Poli-b-(hidroxibutirato-co-valerato)
PLA	Poli(ácido láctico)
PMMA	Poli(metil metacrilato)
PP	Poli(propileno)
PS	Poli(estireno)
PVC	Poli(cloreto de vinila)
T <sub>c</sub>	Temperatura de cristalização
T <sub>g</sub>	Temperatura de transição vítrea
TGA	Análise Termogravimétrica
$\lambda$	Comprimento de onda

## RESUMO

Foi avaliada a aplicação de colorantes provenientes de sementes de urucum (*Bixa Orellana L.*), no Poli(hidroxibutirato) (PHB). O método utilizado para a extração dos colorantes foi o ultrassom, em seis tempos diferentes, tendo sido obtidos, para cada tempo de extração, dois extratos díspares, um na forma pastosa, e um em forma de pó, sendo ambos inseridos no PHB em concentrações de 0,2%, 1% e 3%. Todas as variações foram submetidas à simulação do intemperismo com medição de coloração para avaliar a fixação da cor. Os dois tempos de extração com melhor fixação foram submetidos aos ensaios de tração, termogravimetria (TGA), espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e biodegradação a fim de averiguar se a presença do colorante afeta a propriedade de biodegradação do PHB.

Os resultados indicam que, para todos os tempos de extração, o colorante obtido na forma de pó possui maior intensidade de coloração, além de maior fixação da cor quando aplicados ao PHB em comparação ao colorante na forma de pasta. A presença dos colorantes diminui as propriedades mecânicas do PHB, promove atraso no processo de biodegradação. Em contrapartida, promove aumento da temperatura inicial de degradação.

**Palavras-chave:** Biodegradação; Coloração; Poli(hidroxibutirato).

## ABSTRACT

The application of colorants from annatto seeds (*Bixa Orellana* L.), in Poly (hydroxybutyrate) (PHB) was studied. The method used for colorants extraction was the ultrasound in six different times. For each extraction time two disparate extracts were obtained, one in slurry form, and the other in powder form, both inserted in PHB in concentrations of 0.2 %, 1% and 3%. All variations were subjected to simulated weathering device with color measurement to evaluate the color fixation, the two extraction times with better fixation were subjected to tensile testing, thermogravimetric analysis (TGA), infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscopy (SEM) and biodegradation in order to ascertain if the dye presence affects the PHB biodegradation property.

The results indicate that, for all extraction times, the colorant obtained in powder form has a higher intensity of staining along with better color fixation in comparison with the colorant in paste form when applied in PHB. The presence of colorants decreases the mechanical properties of PHB, and the biodegradation rate. However, was observed an initial degradation temperature increase.

**Keywords:** Biodegradation; Coloring; Poly(hydroxybutyrate).

# 1 INTRODUÇÃO

## Consumo consciente

O contexto no qual se insere a presente pesquisa é de aumento da conscientização da população em relação às questões ambientais, quando o conceito de sustentabilidade se torna amplamente difundido e cada vez mais aceito. De acordo com o *Wuppertal Institute* (2013), a expressão “sustentabilidade ambiental” diz respeito ao fato das atividades humanas não poderem interferir nos ciclos naturais que mantêm o equilíbrio do planeta além de não deverem empobrecer os recursos naturais não renováveis.

Analisando o Consumo Consciente, pesquisas realizadas pelo Instituto Akatu e Instituto Ethos (2010) demonstram que em 2010, em relação a 2006, houve um aumento de consumidores considerados indiferentes, em detrimento de uma diminuição dos consumidores considerados iniciantes e engajados levando em consideração o grau de assimilação do Consumo Consciente pelos entrevistados. As hipóteses levantadas para esse comportamento se referem, em grande parte, à transformação social no padrão de consumo da população brasileira, sendo que a porção mais pobre da população teve um aumento médio de renda maior do que a porção mais rica, o que ocasionou o crescimento da classe C e, portanto maior acesso ao consumo. Além desse fator, os consumidores apontados como “menos conscientes” tendem a ser mais jovens, ter menor escolaridade e ser pertencente às classes C e D.

Em relação à Responsabilidade Social Empresarial (RSE), a pesquisa do Instituto Akatu e Instituto Ethos (2010) aponta que somente 16% da população brasileira costuma procurar informações sobre o tema, tendo, 70% dentre esses, acesso à *internet*, e apresentando perfil mais intenso de influência sobre demais pessoas a respeito desse tema.

O trabalho realizado por Tsarenko *et al.* (2013) traz o envolvimento das empresas sob um ponto de vista diferente do Instituto Akatu e Instituto Ethos (2010), avaliando a influência de fatores externos como as empresas varejistas e os colegas na prática do consumo sustentável e da aceitabilidade a taxas governamentais relacionadas ao meio ambiente pelo indivíduo. Os resultados da pesquisa indicam que a preocupação com o meio ambiente não necessariamente resulta em comportamento ou consumo consciente, além da projeção de uma imagem positiva

de si mesmo para os outros estimular a prática do consumo consciente, e, por fim, que as empresas têm maior influência no comportamento do consumidor do que as pessoas de seu convívio, sendo essa última conclusão apontada pelos autores como um fator de grande relevância para a estratégia de mercado das empresas.

Lin e Huang (2011) avaliam os fatores de influência no comportamento de escolha do consumidor. Os resultados indicam que fatores como preço e qualidade não causam impacto significativo na decisão de compra, indicando maior aceitabilidade do consumidor a pagar mais por produtos ambientalmente responsáveis; os consumidores com nível mais alto de preocupação atribuem aos “produtos verdes” maior valor funcional, social, emocional, condicional e epistêmico, além de darem maior importância às opiniões das pessoas de seu convívio, e terem maior tendência a consumirem de maneira consciente quando há disponibilidade de promoções de “produtos verdes” do que os consumidores com baixo nível de preocupação com o meio ambiente.

### **Sector de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC)**

Para contextualizar a pesquisa, foi analisado o setor de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (HPPC) que faz grande utilização de polímeros em suas embalagens e apresenta alto índice de descarte para alguns segmentos.

A indústria de produtos de HPPC demonstra potencial de crescimento no Brasil, comprovado por dados apresentados pela Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos (ABIHPEC, 2012) relacionando o crescimento do Produto Interno Bruto (PIB) nacional, o do setor e o da indústria geral, demonstrando que o crescimento médio dos 16 anos anteriores se dá nas seguintes proporções: 10% ao ano no setor de HPPC; 3,1% ao ano do PIB nacional; e 2,5% ao ano na indústria em geral.

De acordo com a Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI; ABIHPEC; SEBRAE (2013) o Brasil tem grande participação no mercado mundial, estando na 3ª posição atrás de Estados Unidos da América e Japão com uma participação de 11% no mercado mundial com apenas 3% da população mundial.

Para cada categoria de produto, de acordo com Garcillán (2008), há uma série de fatores relacionados à embalagem envolvidos na percepção do usuário, influenciando diretamente na decisão de compra. Dentre os principais fatores que permeiam as categorias de produtos estão a transparência e a aplicação de coloração nas embalagens. A transparência é importante para produtos onde o usuário considera importante ver a coloração do conteúdo, e a coloração na embalagem é importante para o usuário como forma de diferenciação entre marcas e benefícios oferecidos pelo produto.

Ritnamkam e Sahachaisaeree (2012) realizaram pesquisa com objetivo de avaliar aspectos da percepção relacionados à embalagem que influenciam a decisão de compra de consumidores. Foi realizada comparação entre os aspectos sensoriais (afetivos e cognitivos) de indivíduos de idade entre 19 e 23 anos do sexo feminino e do sexo masculino. Os resultados indicam que há diferenças na percepção de produtos femininos e produtos masculinos quanto à forma e à coloração, influenciando fortemente a decisão de compra. O que indica que a coloração é um fator crucial para a interação entre o produto e o usuário.

Dessa forma, a pesquisa visa possibilitar a aplicação do Poli(hidroxibutirato) (PHB) em embalagens do setor de HPPC, visando a diminuição do impacto ambiental, sem que seja prejudicada a relação entre o usuário e o produto por meio da coloração do polímero.

A consciência da necessidade da abordagem da sustentabilidade e do consumo consciente atinge empresas do setor de HPPC, como é o caso da Natura Cosméticos, da Johnson & Johnson e da Shiseido, que de acordo com Natura Cosméticos (2010), Johnson & Johnson (2009) e Shiseido (2011) já realizam ações no âmbito da promoção das questões ambientais e firmaram uma parceria com a empresa Braskem, fornecedora brasileira de polímero, para a aplicação do polietileno verde, oriundo da cana-de-açúcar, nas embalagens de linhas de produtos.

## **Colorantes Naturais**

Os colorantes naturais são, também, objeto de estudo na presente pesquisa. Essa categoria de colorantes é importante no contexto de consciência ambiental por ter potencial de substituição frente aos colorantes sintéticos, que, de acordo com Mirjalili *et al.* (2011) provocam grande

poluição ao meio ambiente, além de, em alguns casos, serem prejudiciais à saúde quando aplicados a alimentos, cosméticos e outras categorias de produtos que entram em contato diretamente com o corpo humano. Ali *et al.* (2009) destacam que os colorantes provenientes da fauna e da flora são mais seguros, possuindo propriedades como atoxicidade, não carcinogênese e biodegradação.

Dessa forma, os colorantes naturais são aplicados nesta pesquisa visando atribuir coloração ao material trazendo maior segurança para os usuários além da busca por não prejudicar a propriedade de biodegradação do polímero em questão.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 Objetivo geral

Avaliar de que forma a inserção de colorantes naturais provenientes de sementes de urucum (*Bixa Orellana*) no Poli(hidroxibutirato) (PHB) influencia na propriedade de biodegradação do polímero, visando ampliar suas possibilidades de aplicação.

### 2.2 Objetivos específicos

- I. Desenvolver metodologia de extração de colorantes a partir de sementes de urucum para pigmentação do PHB;
- II. Inserir os colorantes naturais no PHB;
- III. Avaliar as propriedades mecânicas do PHB com adição de coloração pelo colorante natural de urucum;
- IV. Estudar a fixação do agente de coloração no biopolímero PHB;
- V. Comparar as taxas de biodegradação entre o PHB puro e o PHB com adição do colorante natural de urucum;
- VI. Ampliar possibilidades de aplicação do PHB no âmbito da seleção de materiais;
- VII. Identificar a influência do tempo de extração do colorante nas propriedades conferidas ao PHB após sua inserção;
- VIII. Comparar as performances do colorante na forma de pó e na forma de pasta, visando averiguar qual apresenta melhores resultados.

### 3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

Neste capítulo é apresentado o levantamento de informações a respeito do contexto que cerca a pesquisa, a pesquisa bibliográfica referente aos biopolímeros com foco no poli(hidroxibutirato) – PHB , aos colorantes com foco nos naturais, técnicas de caracterização, métodos para avaliação de biodegradação e outras pesquisas já realizadas com o mesmo tema.

#### 3.1 Polímeros *commodities*

Na análise do contexto atual, no qual estão inseridos os polímeros, se faz necessária a exposição da situação ambiental do planeta, marcada por um grande aumento do consumo.

De acordo com Satyanarayana *et al.* (2009) o mercado de polímeros é composto em 80% de polímeros *commodities*, sendo a maior parte deles derivado do petróleo, que possui preço crescente e instável, além do fato de não serem polímeros biodegradáveis.

Em relação à origem dos polímeros *commodities*, Azapagic *et al.* (2003) destacam que os combustíveis fósseis são um problema devido ao fato de suas reservas serem finitas, além do fato de sua queima provocar mudanças climáticas devido à emissão do CO<sub>2</sub>. Em relação à produção dos polímeros, pode-se, ainda, destacar que cerca de 40% da energia original do petróleo é desperdiçada.

Porém, uma das questões mais importantes ligadas aos materiais poliméricos é a sua contribuição para o acúmulo de resíduos sólidos. Azapagic *et al.* (op. Cit.) destacam que a utilização generalizada dos polímeros e a forma de consumo linear adotada pela sociedade, na qual cada produto é consumido somente uma vez e é, então, descartado contribui para esse grande volume de lixo, gerando uma forte presença desses materiais nos aterros sanitários. Em 1999, cerca de 40% dos polímeros eram aplicados no setor de embalagens, o que representava cerca de 84 Kg de polímeros por pessoa por ano na Europa. Devido ao fato do ciclo de vida das embalagens ser menor do que o de peças aplicadas no setor automotivo, por exemplo, elas atingem o descarte mais rapidamente, o que resulta em um grande volume de

embalagens nos aterros. Em 1999, ainda de acordo com os autores, por exemplo, dos resíduos plásticos recolhidos, 70% eram embalagens.

Scott (1999) observa que a aplicação dos polímeros é amplamente presente no setor de embalagens devido ao fato dos termoplásticos possuírem características apropriadas à essa categoria como leveza; boa propriedade de barreira; resistência ao impacto superior a embalagens de vidro, por exemplo, o que resulta em menores perdas de produtos durante o transporte; além disso, dispense menores níveis de energia em sua produção quando comparadas à embalagens de alumínio, aço, vidro ou papel.

Porém, os polímeros sofrem degradação e Azapagic *et al.* (2003) destacam que ocorre influência no polímero quando em contato com o meio ambiente, sendo que, a luz e o calor, provocam a destruição das ligações químicas entre cadeias da estrutura do polímero, ocorrendo uma despolimerização, o que visualmente causa ao material um amarelecimento, e eventual fragilização. Na tentativa de diminuir essa degradação em produtos no qual ela é indesejada, são adicionados estabilizadores à estrutura do polímero.

Em cada polímero a degradação ocorre de uma forma diferente, e Azapagic *et al.* (op. Cit.) destacam que isso se deve às diferenças químicas e físicas dos mesmos, sendo as propriedades que influenciam a degradação dos polímeros: cristalinidade, as regiões amorfas dos polímeros se degradam mais rapidamente que as regiões cristalinas por possuírem menor quantidade de ligações entre as cadeias; temperatura de transição vítrea, pois acima dessa temperatura, os polímeros ficam mais suscetíveis a certos tipos de degradação; grupos funcionais, cada tipo de grupo de cadeia lateral está propenso a algum tipo de degradação. Além disso, há os fatores relacionados ao ambiente: temperatura, luz, umidade, oxigênio e organismos vivos.

De acordo com Amaral (2011) o consumo brasileiro de plástico gira em torno de 6,2 milhões de toneladas e cresce em média de 5% ao ano. Sua aplicação se dá em diversos setores na seguinte proporção: 26% em embalagens para indústria alimentícia; 15% em peças e produtos para a construção civil; 10% em utilidades domésticas e bens de consumo; 8% em embalagens para produtos de higiene e limpeza; 4% em produtos utilizados no setor agrícola; 2% no setor de eletrodomésticos; 2% em produtos da indústria cosmética e farmacêutica; 2% na indústria de calçados; e 1,5% na indústria automobilística. Além de 14,5% empregados em

embalagens distintas e outros 16% em produtos de aplicações diversas.

### 3.2 Contexto dos biopolímeros

Primeiramente, é importante destacar que há uma distinção entre os biopolímeros e os polímeros biodegradáveis. A ABDI (2009) define os biopolímeros como aqueles obtidos por meio de fontes renováveis alternativas ao petróleo, sendo importante destacar que, nem todos os polímeros biodegradáveis são biopolímeros e nem todos os biopolímeros são biodegradáveis, sendo esses últimos as resinas que são totalmente reabsorvidas pelo meio ambiente.

Amaral (2011) destaca as diferenças entre biopolímeros, polímeros biodegradáveis e polímeros oxidegradáveis: biopolímeros são obtidos de fontes renováveis podendo ser inertes ou biodegradáveis; nos biodegradáveis há conversão de, no mínimo, 90% do carbono orgânico a dióxido de carbono no prazo máximo de seis meses, além do material dever ser desintegrado em compostagem tradicional em no máximo 12 semanas, devendo o composto orgânico resultante ser de qualidade suficiente para não prejudicar a germinação e a biomassa vegetal das plantas; os oxidegradáveis podem ser de fonte renovável ou não e recebem aditivo pró-oxidante, que gera pequenas partículas do polímero que se dispersam no meio ambiente.

O Plastivida (2008) destaca que a biodegradação só pode ocorrer em presença fatores como oxigênio, luz, temperatura, manejo contínuo, entre outros, e, dessa forma, não é possível afirmar que produtos, mesmo que biodegradáveis, se biodegradam em quaisquer condições.

Apesar das vantagens envolvidas na aplicação desses polímeros, sua utilização ainda não ocorre de forma ampla pelas empresas devido a, de acordo com a ABDI (op. Cit.), sua escala de produção, que ainda é muito baixa, não tendo capacidade para suprir o mercado de maneira significativa. A pesquisa realizada pela Maxi Quim (2012), indica que a produção mundial de biopolímeros chegou a 3,5 milhões de toneladas em 2011, havendo a previsão de que essa produção chegará a 12 milhões de toneladas em 2020. A pesquisa ainda aponta que a produção total de polímeros em 2011 chegou a 235 milhões de toneladas estimando-se que em 2020 a produção chegará aos 400 milhões de toneladas. Dessa forma, a capacidade de produção de biopolímeros em relação à produção total de polímeros passará de 1,5% em 2011

para 3% em 2020. São apontados, então, como fatores que afetariam o aumento do consumo de biopolímeros a política, a tecnologia, o custo da matéria-prima, a concorrência biomassa versus combustíveis fósseis, os preços do petróleo e a aceitação do consumidor.

Porém, como aponta Pradella (2006), o baixo volume de produção de biopolímeros em relação ao mercado de polímeros faz com que seus preços sejam ainda elevados em relação aos polímeros convencionais, o que dificulta sua vasta aplicação.

Em relação aos biopolímeros existentes produzidos em escala comercial ou semicomercial, a Embaixada do Brasil em Tóquio (2007) destaca que os mesmos são divididos em famílias, diferenciados por tipo, estrutura e método de produção:

- **Polímeros de amido (PA):** consistem em polissacarídeos tratando-se de polímeros naturais modificados;
- **Polilactatos (PLA):** trata-se de poliésteres, produzidos a partir de ácidos lácticos obtidos por meio de fermentação e posterior polimerização;
- **Polihidroxicanoatos (PHAs):** são poliésteres produzidos por meio de fermentação direta por microorganismos de fontes de carbono ou em vegetais geneticamente modificados.
- **Poliésteres Alifáticos – Aromáticos (PAA):** são poliésteres.
- **Politrimetileno tereftalado (PTT):** a estrutura é 1-3 propandiol e é produzido por meio fermentação seguida de copolimerização com ácido tereftálico (AT) ou dimetil tereftalado (DMT).
- **Polibutileno tereftalado (PBT):** poli condensação do ácido tereftálico com a estrutura é 1, 4 butanodiol e é produzido por fermentação seguida de copolimerização com AT.
- **Polibutileno succinato (PBS):** a estrutura é 1-4 butanodiol, produzido por meio de copolimerização com ácido succínico.
- **Poliuretanas (PURs):** consistem em poliuretanos, sendo formados por meio de polimerização de polióis obtidos por meio de fermentação ou purificação química com isocianatos petroquímicos.
- **Nylon:** consistem em poli amias, sendo o principal o Nylon 6, que consiste em policaprolactama produzida por fermentação; o Nylon 66, que é ácido adípico

produzido por fermentação; e o Nylon 69, que é um monômero obtido por transformação química do ácido oléico.

A produção desses biopolímeros pode ocorrer de diferentes formas, sendo que, de acordo com a Embaixada do Brasil em Tóquio (2007), para que a produção ocorra, pode haver diversas matérias primas renováveis como milho, batata, cana-de-açúcar ou madeira, contanto que amido e açúcar possam ser extraídos, elementos essenciais para a formação do polímero.

A aplicação dos biopolímeros se dá em diversos setores, sendo sua utilização largamente difundida, de forma que cada vez mais setores vêm aderido à esses materiais. A TAB. 1 apresenta o potencial de substituição que os biopolímeros têm frente aos polímeros convencionais.

**TABELA 1:**

Potencial de substituição dos biopolímeros em relação aos polímeros convencionais

Materiais	PVC	PEAD	PEBD	PP	PS	PMMA	PA	PET	PC
PA	-	+	+	+	+	-	-	-	-
PLA	-	+	-	+	+	-	+	+	-
PTT	-	-	-	+	-	-	++	++	+
PBT	-	-	-	++	-	-	+	++	+
PHB	-	+	-	++	+	-	-	-	-
PHB/HHx	+	++	++	++	+	-	-	+	-

(FONTE: PRO-Bip 2004, *apud* Embaixada do Brasil em Tóquio, 2007)

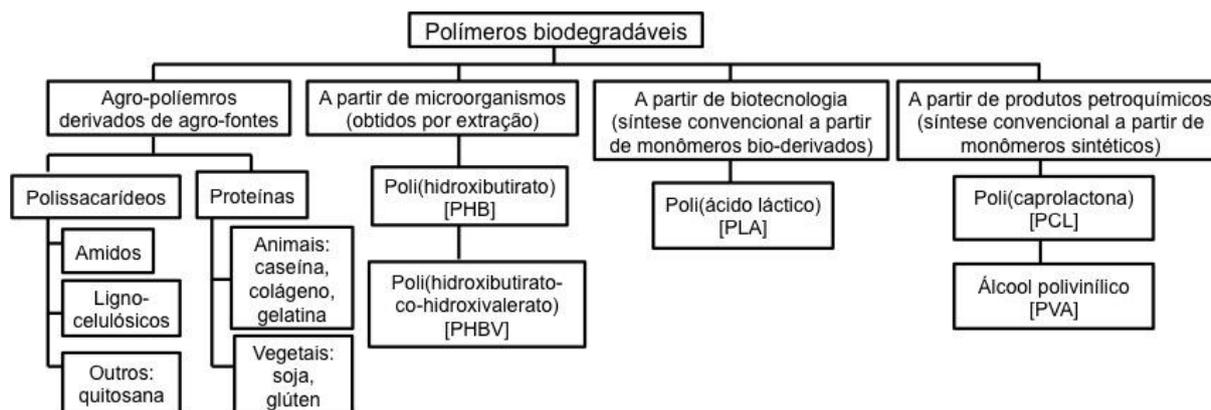
++ **substituição completa**/ + **substituição parcial**/ - **não substituição**

(PVC: policloreto de vinila; PEAD: polietileno de alta densidade; PEBD: polietileno de baixa densidade; PP: polipropileno; PS: poliestireno; PMMA: polimetacrilato de metila; PA: poliamida ; PET: politerafluoretileno;

PC: policarbonato; PA: polímeros de amido; PLA: polilactatos; PTT: politrimetileno tereftalado;

PBT: polibutileno tereftalado; PHB: polihidroxibutirato; PHB/HHx: polihidroxibutirato hidroxihexanoato)

Satyanarayana *et al.* (2009) destaca que os polímeros biodegradáveis podem ser obtidos de diversas fontes, podendo ser classificados de acordo com sua origem em: (a) agro-polímeros, (b) a partir de microrganismos, (c) quimicamente sintetizados a partir de agro recursos ou (d) quimicamente sintetizados a partir de monômeros sintéticos. Essa classificação dos polímeros biodegradáveis é visível na Figura 1.



**Figura 1:** Polímeros biodegradáveis (Fonte: Satyanarayana *et al.*, 2009)

Álvarez-Chávez *et al.* (2011) aplicaram a ferramenta de análise do ciclo de vida em biopolímeros avaliando o impacto ambiental de cada etapa envolvida desde sua produção até seu descarte. Por meio da observação das etapas os autores localizaram riscos ambientais e riscos ao profissional envolvidos nas etapas de produção de todos os biopolímeros analisados. Os resultados da pesquisa comparativa indicam que nenhum dos biopolímeros disponíveis no mercado são totalmente sustentáveis, sendo que alguns são preferíveis por seu aspecto ambiental e outros pelo seu aspecto de segurança para a saúde. Apesar dos riscos ambientais envolvidos, os biopolímeros ainda são mais sustentáveis do que os polímeros provenientes do petróleo sendo os polímeros de amido, os PLAs e os PHAs mais indicados para a substituição dos polímeros *commodities*.

Analisando o mercado de biopolímeros, Iles e Martin (2012) investigaram três empresas produtoras de polímeros convencionais que introduziram biopolímeros em sua linha de produtos: a BASF, a DuPont e a Braskem, localizadas na Alemanha, nos Estados Unidos e no Brasil respectivamente, estudando a detecção e formação de oportunidade, o aproveitamento das oportunidades e a manutenção da competitividade por meio da reconfiguração dos ativos da empresa. Foram avaliados os modelos de negócio utilizados por cada uma das empresas, buscando conhecer as estratégias de divulgação. Os resultados da análise indicaram que as três empresas se baseiam em suas próprias operações para decidir o significado de sustentabilidade, sem buscar um retorno dos atores sociais (agências governamentais, consumidores, universidades, varejistas, comunidades agrícolas, etc.) sobre seus valores e suas escolhas em relação ao impacto ambiental de produtos químicos. Os autores apontam que sem um sistema de prestação de contas os atores sociais não podem verificar se há redução de impactos ambientais por parte das empresas, sendo necessária a criação de normas

industriais assegurando a competitividade entre as empresas e a garantia à sociedade de que as companhias estão garantindo a sustentabilidade ao longo do ciclo de vida do produto.

### 3.2.1 Poli(hidroxi-butirato) – PHB

O PHB é um polímero da família dos polihidroxi-alcanoatos (PHA) e é obtido por meio de biossíntese de diversas fontes de carbono renováveis e não renováveis realizada por bactérias. Essa biossíntese nas bactérias ocorre quando há excesso de fonte de carbono e a limitação de ao menos um nutriente necessário para a multiplicação das células (N, P, Mg, Fe), sendo, portanto, o polímero acumulado dentro das células em forma de grânulos. Vasconcelos (2002) afirma que esse acúmulo de poliésteres nas bactérias funciona de forma semelhante ao acúmulo de gordura nos mamíferos. Posteriormente, os grânulos são extraídos a quente por solventes, com posterior filtração para retirada dos restos celulares, precipitação, dessolventização e secagem. A retirada do polímero pode ocorrer, também, por meio da ação de enzimas de acordo com Pradella (2006). A TAB. 2 sumariza os PHAs comercializados.

**TABELA 2:**  
Capacidade produtiva de polihidroxi-alcanoatos [PHAs]

Polímero	Nomes comerciais	Produtores	Capacidade (tons)	Preço (kg <sup>-1</sup> ) (em 2010)
PHB	Biogreen®	Mitsubishi Gas Chemical Company Inc. (Japão)	10.000	€2,5-3,0
PHB	Mirel™	Telles (EUA)	50.000	€1,5 <sup>a</sup>
PHB	Biocycle®	PHB Industrial Company (Brasil)	50	n/a
PHBV e PHB	Biomer®	Biomer Inc. (Alemanha)	50	€3,0-5,0
PHBV, blenda de PHBV + Ecoflex	Enmat®	Tianan Biologic, Ningbo (China)	10.000	€3,26
PHBH	Nodax™	P&G (EUA)	20.000-50.000	€2,50
PHBH	Nodax™	Lianyl Biotech (China)	2.000	€3,70
PHBH	Kaneka PHBH	Kanaka Corporation (Japão)	1.000	n/a <sup>b</sup>
P(3HB-co-4HB)	Green Bio	Tianjin Gree Bio-Science Co/DSM	10.000	n/a
Polihidroxi-alcanoato P&G	Meridian	Meridian (EUA)	272.000 (2013)	n/a

(Fonte: Chanprateep, 2010)

<sup>a</sup>Bactéria para produzir bioplásticos, BIOPRO Baden-Württemberg GmbH, 24 de setembro de 2009

<sup>b</sup>Desenvolvimento em larga escala do primeiro polímero completamente baseado em recursos naturais com propriedades de maciez e resistência ao calor, Kaneka Corporation, 10 de março de 2009.

n/a – preço não encontrado.

O PHB é um polímero com propriedades interessantes para aplicação em diversos setores, pois além de ser proveniente de fontes renováveis, são biocompatíveis, podendo entrar em contato com tecidos do corpo humano, possibilitando sua aplicação na área médica além de

serem biodegradáveis em ambientes microbiologicamente ativo, ainda de acordo com Pradella (2006). Propriedades de alguns PHAs comercializados são apresentadas na TAB. 3.

**TABELA 3:**  
Propriedades físicas, térmicas e mecânicas de alguns PHAs comercializados

Aplicação	PBH		Copolímeros de PHB		PHBV		PHBH
	Biomer240 molde de injeção	BiomerP226 molde de injeção	MirelP1001 molde de injeção	MirelP1002 molde de injeção	Biocycle100 injeção e extrusão	Biocycle24005 injeção e extrusão	Kaneka molde de espuma
<i>Propriedades físicas</i>							
Índice de fluidez (g/10min)	5-7	9-13			10-12	15-25	5-10
Densidade (g/cm <sup>3</sup> )	1,17	1,25	1,39	1,30	1,22	1,20	1,2
Cristalinidade (%)	60-70	60-70			50-60		
<i>Propriedades mecânicas</i>							
Resistência a tração (MPa)	18-20	24-27	28	26	30-40	25-30	10-20
Alongamento (%)	10-17	6-9	6	13	2,5-6	20-30	10-100
Resistência a flexão (Mpa)	17	35	46	35			
Módulo de flexão (GPa)			3,2	1,9			0,8-1,8
<i>Propriedades térmicas</i>							
Temperatura de fusão (°C)					170-175		
Ponto de amolecimento VICAT (°C)	53	96	148	137			120-125

(Fonte: Chanprateep, 2010)

Na Tabela 4 é exposto o potencial de substituição de alguns PHAs disponíveis no mercado frente a polímeros provenientes do petróleo comumente aplicados em diversos setores.

**TABELA 4:**  
Potencial de substituição de PHAs comercializados frente a polímeros provenientes de petróleo

	PEBD	PP	PEAD	PS	PS-AI	PVC	PET	PA	PBT
Mirel™	++	+	++		±	+	++	±	-
Biomer®	-	++	++	+	-	-	-	-	-
Nodax™	+	++	++	-	-	+	+	-	-
Biocycle®	-	++	++	+	-	-	-	-	-

(Fonte: Chanprateep, 2010) (++) provável; (+) possível; (±) duvidoso; (-) improvável.

A empresa PHB Industrial é uma das principais fabricantes de PHB no Brasil e produz o Biocycle®, que é um poli(hidroxibutirato) produzido através da fermentação bacteriana do açúcar da cana-de-açúcar (Figura 2). O fabricante ainda destaca que o polímero em questão pode ser tingido com masterbatches (concentrado de pigmentos dispersos em uma resina denominada resina veículo) biodegradáveis por meio de processos convencionais de tingimento. Além disso, é um biopolímero biodegradável e compostável certificado pela DinCertco e AIB-Vinçotte (institutos europeus de certificação), sendo, ainda de acordo com a PHB Industrial, biodegradável todo aquele material que em contato com o meio ambiente e

sob certas condições sofre degradação se transformando nos elementos naturais que o compõem, que no caso do PHB é a água e o gás carbônico.



**Figura 2:** AlcaNigenes latus DSM 1122 - Célula no final da fase de acumulação contendo aproximadamente 93% de PHB - Magnitude: 6000 x (Fonte: PHB Industrial)

A título de comparação, a PHB Industrial afirma que para a produção do Biocycle é utilizada cerca de 10% da energia gasta para a produção do Polipropileno. Além de ter grande potencial de substituição frente a polímeros convencionais como dito anteriormente, pode passar por processos de transformação como injeção, extrusão, termoformagem, e gerar produtos de acordo com a PHB Industrial.

Vasconcelos (2002), afirma que o Biocycle®, produzido pela PHB Industrial, é obtido a partir do bagaço hidrolisado da cana-de-açúcar, que é um resíduo da indústria sucroalcooleira. Além disso, em relação à degradação do PHB o autor afirma que em fossas sépticas a perda de massa do polímero pode chegar a 90% em seis meses e em aterros sanitários essa perda é de 50% em 280 dias.

### 3.2.2 Aplicação do PHB no setor de embalagens

De acordo com a Embaixada do Brasil em Tóquio (2007), o PHB, o PHB/HV e o PHB/HHx, sendo os dois últimos copolímeros feitos a partir do PHB, podem ser utilizados no setor de embalagens como frascos para alimentos e produtos aquosos e gordurosos, como artigos de descarte rápido e filmes para recobrimento de cartões; no setor da agricultura, assim como o

PCL, podem ser aplicados em vasos para mudas, em encapsulação e como agente de liberação de agroquímicos; além de poder ser aplicado em micro cápsulas para liberação controlada de aditivos, em moldes para a engenharia de tecidos e em partes de fraldas e absorventes íntimos.

Bucci *et al.* (2007) realizam comparação entre o desempenho do poli(hidroxibutirato) [PHB] e o polipropileno [PP] aplicados a um mesmo modelo de embalagem produzida pelo processo de injeção levando em consideração a biodegradação e as propriedades mecânicas dos polímeros. As embalagens produzidas foram submetidas a ensaios de migração, transmissão de luz (espectrofotometria), e de biodegradação em oito meios diferentes. Os resultados indicam que o PHB apresenta fácil degradação em diversos meios (degradação ocorre em 90 dias em ambientes que possuem material orgânico como esgoto ou resíduos de alimentos). Além disso, possui alta propriedade de barreira à luz visível e à raios ultravioleta (UV), e, por fim, possui baixos níveis de migração de componentes para o conteúdo da embalagem, podendo ser recomendado para armazenagem de diversas categorias de produto.

### 3.3 Colorantes

Os colorantes, de acordo com Rabello (2011), são aditivos utilizados com a finalidade de conferir cor aos materiais. Saron e Felisberti (2006) destacam que os colorantes podem ser divididos entre pigmentos e corantes, havendo diferenças entre essas duas categorias. A diferença básica de acordo com os autores é o tamanho de partícula, sendo os pigmentos formados por partículas maiores e, portanto, menos solúveis nos polímeros, enquanto os corantes, por possuírem menores partículas têm maior solubilidade nos polímeros.

Em relação à terminologia utilizada para nomear esses aditivos, Rabello (2011) ressalta que há mais de uma possibilidade, podendo-se utilizar pigmento e matiz, pigmento e corante ou ainda pigmento insolúvel e pigmento solúvel, sendo a categoria de colorantes insolúveis a mais utilizada nos polímeros.

De acordo com Saron e Felisberti (2006), a solubilidade de um colorante é determinada pelos grupos químicos presentes em sua estrutura, podendo um mesmo colorante agir como pigmento para um polímero e como corante para outro, dependendo da interação que ocorre

entre o polímero e o agente de coloração. Agentes químicos podem atuar no aumento ou na diminuição da solubilidade do colorante.

Assim como dito por Saron e Felisberti (2006), Rabello (2011) enfatiza que sob condições diferentes o mesmo agente de coloração pode se comportar como solúvel, insolúvel ou parcialmente solúvel, dependendo da interação entre o colorante e o polímero, o que torna as definições citadas anteriormente dificilmente aplicáveis. Portanto, para esse trabalho será adotado o termo colorante para denominar agentes de coloração utilizados em polímeros.

De acordo com Rabello (2011), os agentes de coloração, quando adicionados aos polímeros podem, além de conferir cor, aumentar o brilho, a opacidade e a estabilidade à radiação ultravioleta. Um exemplo disso é o dióxido de titânio ( $\text{TiO}_2$ ) que, de acordo com a empresa DuPont (2007), é o principal pigmento branco aplicado no mercado, conferindo ao polímero alvura, brilho, opacidade por meio da dispersão da luz além de ser quimicamente inerte e estável ao calor sob as mais diversas condições de processamento.

### 3.3.1 Colorantes sintéticos x Colorantes naturais

Os colorantes são substâncias amplamente presentes na história da humanidade. De acordo com Melo (2009), eram realizadas longas viagens ao longo do mediterrâneo movidas pelo comércio de colorantes, tendo sido estabelecida nessa época a paleta clássica dos colorantes naturais e mantida por séculos. A primeira adaptação nessa paleta foi realizada quando houve a queda de Constantinopla e consequente fim do colorante vermelho utilizado na época, tendo sido esse vermelho substituído pelo colorante vermelho extraído da cochonilha, um inseto que, quando esmagado, produz o colorante de coloração vermelha. A paleta clássica foi sofrer modificações em meados do século 19, quando químicos criaram novas moléculas e produziram cores nunca antes vistas.

Um desses químicos, como ressaltam Bessler e Neder (2004), foi o inglês Willian Perkin que preparou em 1856 em laboratório, um colorante a partir da anilina, iniciando, dessa forma, a era dos colorantes sintéticos. Com a crescente demanda da indústria, colorantes de fontes naturais foram sendo substituídos por colorantes sintéticos. Mirjalili *et al.* (2011) destacam que por volta de 1900 os colorantes de fonte natural foram praticamente abandonados.

Os colorantes são aplicados em diversos segmentos da indústria. Além da coloração dos polímeros, é possível destacar, dentre outros, os tecidos, os alimentos e os cosméticos. Mirjalili *et al.* (2011) enfatizam que a indústria de fabricação de tecidos é uma das mais poluentes, sendo necessários 230-270 toneladas de água para o processamento de uma tonelada de tecido. Dois caminhos apontados pelos autores são a construção de unidades de tratamento de efluentes ou a utilização de colorantes que causem menor impacto quando em contato com o meio ambiente.

Ali *et al.* (2009) destacam que os colorantes provenientes da fauna e flora são mais seguros por possuírem propriedades como atoxicidade, não carcinogênese e a biodegradação.

Um setor no qual a atoxicidade dos colorantes é altamente considerada é o de alimentos. Como é abordado por Veggi *et al.* (2011), a busca por uma dieta saudável aliada a maior preocupação do consumidor com o uso de aditivos sintéticos nos alimentos, pressionou a indústria alimentícia na busca por novas fontes de colorantes naturais. Santos *et al.* (2011) chama a atenção para o aumento nos relatos de riscos para a saúde oferecidos pelos colorantes sintéticos, sendo que, apesar de seu menor custo de processamento e maior estabilidade, a quantidade de colorantes sintéticos permitidos diminuiu a cada ano, obrigando a indústria a procurar por novas soluções. Além disso, os autores ressaltam que propriedades antioxidantes, por exemplo, de alguns colorantes naturais têm chamado a atenção para a aplicação em alimentos. Porém, Bloukas *et al.* (1999) destacam o fato de os consumidores escolherem seus alimentos levando em consideração a aparência, por isso a importância da coloração, sendo que a comida sem cor é mais facilmente rejeitada, mesmo que tenha bom sabor ou textura. Esse argumento é reforçado por Silva *et al.* (2010), que diz que a cor é um fator determinante para a aceitação global de um alimento. Seguindo essas tendências, trabalhos como os de Veggi *et al.* (2011), Santos *et al.* (2011), Chassagnez *et al.* (1997), Ge *et al.* (2009), Boo *et al.* (2012), Borges *et al.* (2012), buscam por novos métodos e novas fontes de extração de colorantes naturais investigando possíveis propriedades aliadas a esses colorantes como ação antioxidante, antibacteriana, antimicrobiana.

Na aplicação têxtil, estudos vêm sendo desenvolvidos na busca da associação entre coloração e propriedades específicas dos colorantes de fontes naturais. Singh *et al.* (2005) procuram

aliar a coloração à ação antimicrobiana para aplicação em tecidos, tornando-os menos susceptíveis ao ataque de microrganismos. Prusty *et al.* (2010) buscou aliar a coloração com ação antimicrobiana na busca pelo desenvolvimento de um tecido que auxiliasse na prevenção de algumas patologias em humanos levando em consideração propriedades medicinais dos vegetais utilizados como fonte de extração. Prabhu e Teli (2011) desenvolveram pesquisa também visando a ação antibacteriana de substâncias provenientes de fonte natural, porém ao contrário dos dois estudos citados anteriormente, o produto desenvolvido na pesquisa não foi um colorante, mas sim um mordente para ser aplicado juntamente a um colorante e, além de melhorar propriedades de coloração, inibir a ação de bactérias. Feng *et al.* (2007) desenvolveram um trabalho levando em consideração a propriedade de proteção contra radiação ultravioleta (UV) de elementos presentes em colorantes extraídos de fontes naturais, buscando o desenvolvimento de um tecido que, quando colorido com esses colorantes oferecesse ao usuário a proteção contra radiação UV.

No segmento de cosméticos, há a preocupação, também, com a toxicidade do colorante, havendo preocupação com os riscos à saúde oferecidos pelos colorantes sintéticos. Com foco em tintas para tingir cabelos, Komboonchoo e Bechtold (2009) destacam que há grande esforço no segmento de cosméticos para a substituição dos colorantes sintéticos por colorantes de fontes naturais, tendo seu trabalho o objetivo de averiguar a aplicabilidade de um colorante de fonte natural substituindo um componente amplamente aplicado no mercado combinado com a hena, com a função de tingimento de cabelos. O trabalho de Boga *et al.* (2013) foi desenvolvido, também, com o foco em tingimento de cabelos, investigando o potencial de colorantes naturais para essa aplicação.

### 3.3.2 Princípios ópticos da coloração

Nassau (1998) descreve a cor como uma parte da percepção obtida através da recepção de diferentes comprimentos de onda de luz, apreendidos pelos olhos e interpretados pelo cérebro. Destaca, ainda, que a luz branca é uma mistura heterogênea de raios refratáveis, sendo que cada cor possui um comprimento de onda específico. Há diversos comprimentos de onda que não podem ser captadas pelo olho humano, estando a faixa de luz visível definida entre comprimentos de onda entre 700 e 400nm, como pode ser visto na Figura 3.

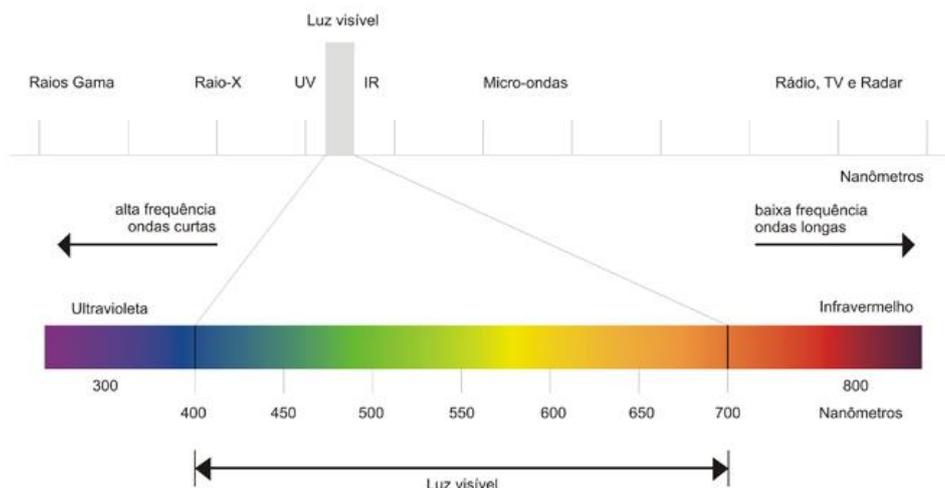


Figura 3: Espectro eletromagnético (Fonte: pontodeouro.files.wordpress.com)

As cores definidas dentro do espectro de luz são, de acordo com Nassau (1998), vermelho, laranja, amarelo, verde, ciano, azul e violeta, estando todas as outras cores visíveis, também contidas no espectro de luz, podendo ser misturas entre cores. Os comprimentos de onda das cores principais podem ser vistos de Tabela 5.

**TABELA 5:**  
Comprimentos de onda para faixa de luz visível

Cor	Comprimento de onda* $\lambda$ (nm)
Vermelho (limite)**	700
Vermelho	650
Laranja	600
Amarelo	580
Verde	550
Ciano	500
Azul	450
Violeta (limite)**	400

(Adaptado de: Nassau, 1998) \*Valores típicos \*\*Os limites dependem do observador, adaptação dos olhos, etc., variando a 380nm e 780nm em altas intensidades de luz.

Um objeto colorido, ainda de acordo com Nassau (1998), sob incidência de luz, absorve alguns comprimentos de onda refletindo outros. Por exemplo, um objeto de cor laranja pode absorver todas as cores do espectro exceto a banda de comprimento de onda próximo dos 600 nm ou não absorver toda a faixa entre 580 e 700 nm, dando a mesma aparência de cor laranja. Assim como Nassau (1998), Rabello (2011) e Helman (s.d.) apontam que a cor no polímero é resultante da interação entre o polímero pigmentado e a luz incidente, ocorrendo absorção e

refletância, destacando que a absorção completa resulta em cores mais escuras e a absorção seletiva resulta em tonalidades coloridas.

Rabello (2011) afirma que o efeito final de coloração provocado no polímero depende do índice de refração e do tamanho de partícula do agente de coloração. Sendo que, se o tamanho de partícula for muito pequeno ou muito grande, não ocorrerá refletância, ou seja, o polímero inicialmente transparente assumirá uma coloração porém não se tornará opaco. O tamanho de partícula influencia ainda na tonalidade assumida pelo polímero.

### 3.3.3 Obtenção do Colorante

A extração do colorante de fontes naturais pode ser feita através de diferentes métodos citados por diversos autores. Há trabalhos realizados tendo como objetivo a comparação entre métodos de extração levando em consideração fatores como o custo envolvido no processo de extração, a eficiência de extração, além de um trabalho direcionado ao desenvolvimento de um sistema caseiro de extração de solvente pressurizado.

Sivakumar *et al.* (2009) estudaram a obtenção de colorante a partir da beterraba comparando os métodos de agitação magnética e o de ultrassom levando em consideração a eficiência de extração. Em relação à beterraba, os autores destacam que sua utilização é feita com objetivo de obter colorante vermelho e que sua extração é comumente feita por processo de lixiviação sólido-líquido. Porém, esse processo é dificultado pelo fato do material corante ser fortemente ligado às membranas celulares da planta, sendo necessário outro processo que facilite esse desprendimento do material corante.

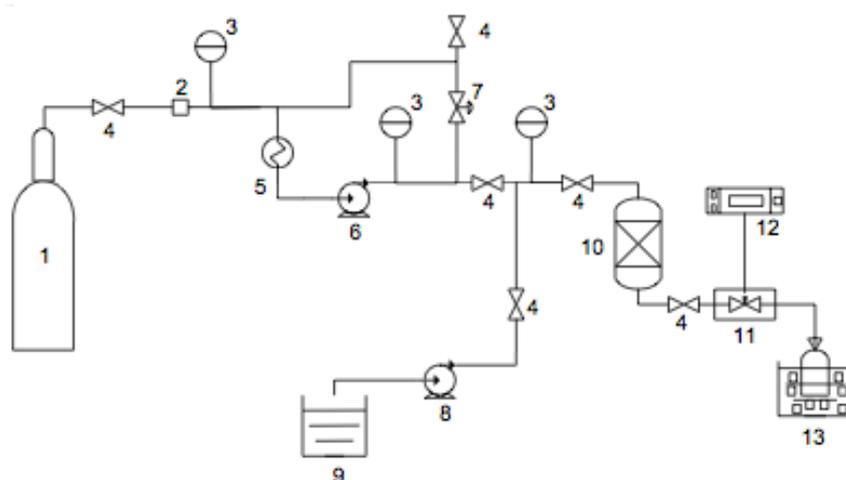
Ainda de acordo com Sivakumar *et al.* (op. Cit.), quando a mistura sólido-líquido é colocada em contato com o ultrassom, ocorrem pequenos colapsos ocasionados pela formação de micro bolhas na fase líquida que geram ondas de choque facilitando a transferência de massa e a difusão do líquido no interior do sólido. Para a comparação dos dois métodos, a beterraba foi cortada em cubos e colocada em água destilada e a extração foi feita pelos dois métodos a 45°C por 3h. Ambos colorantes foram aplicados no tingimento de couro e de papel para avaliar a coloração. Os resultados indicaram que com o ultrassom, a partir de uma mesma quantidade de beterraba, maior quantidade de colorante é extraída, utilizando-se uma mistura

de água e etanol como solvente; além disso, a intensidade de cor é maior para o colorante extraído por ultrassom.

No trabalho realizado por Veggi *et al.* (2011) é feita a análise comparativa entre os métodos de extração por ultrassom, em leito agitado, por soxhlet (equipamento de laboratório utilizado na extração líquida a quente com uso de solvente) e com líquido pressurizado tendo como parâmetro o custo para realização de cada um. A fonte de extração foi a Jabuticaba (*Myciaria spp.*) e o solvente utilizado foi o etanol. A avaliação dos custos envolvidos na aplicação de cada um dos quatro processos inclui os investimentos com equipamento, instalação, custos diretamente ligados à produção entre outros fatores envolvidos.

Para avaliação, ainda de acordo com Veggi *et al.* (op. Cit.), além dos métodos terem sido efetivamente realizados, foi feita uma simulação por meio do software SuperPro Designer permitindo o cálculo dos custos envolvidos. Os resultados indicam que a extração por líquido pressurizado tem o menor custo por kg de colorante extraído, seguido pelo ultrassom, pelo leito agitado e por fim pelo soxhlet, com o custo mais elevado devido a seu tempo de extração (8h), sendo que esse custo, em todos os casos, é reduzido quando há um aumento na capacidade produtiva considerada.

O trabalho realizado por Santos *et al.* (2011) avaliou um procedimento caseiro de extração de pigmentos antioxidantes a partir de Jabuticaba (*Myciaria spp.*) e de sementes de Urucum (*Bixa orellana L.*). O sistema desenvolvido envolveu a extração por solvente pressurizado e pode ser utilizado de maneira individual para extração por fluido supercrítico ou para extração por líquido pressurizado (Figura 4). As sementes de Urucum foram processadas por extração por fluido supercrítico utilizando o CO<sub>2</sub> como solvente e as cascas de Jabuticaba por líquido pressurizado utilizando o etanol. Além disso, a extração a partir das cascas de jabuticaba foi feita em um processo de duas etapas: a primeira por líquido pressurizado utilizando o etanol e a segunda por fluido supercrítico utilizando o CO<sub>2</sub>. Os resultados indicaram que a extração em duas etapas a partir da casca de Jabuticaba, quando passa para a segunda etapa perde grande parte das antocianinas, e com isso perde a intensidade de cor. Além disso, foi comprovado que o procedimento caseiro desenvolvido para a extração, quando comparado a sistemas disponíveis no mercado apresenta resultados de extração muito próximos e é, portanto, um procedimento viável.



**Figura 4:** Desenho esquemático do sistema caseiro de extração por solvente pressurizado. O sistema é composto pelos seguintes componentes: [1] cilindro de CO<sub>2</sub>; [2] filtro de CO<sub>2</sub>; [3] manômetros; [4] válvulas; [5] banho termostático; [6] bomba de CO<sub>2</sub>; [7] regulador de pressão; [8] bomba HPLC; [9] reservatório de solvente; [10] célula de extração; [11] válvula micrométrica com sistema de aquecimento; [12] controlador de temperatura; e [13] recipiente da amostra. (Fonte: SANTOS ET AL., 2011)

A pesquisa de Shirsath *et al.* (2012) faz comparação entre o processo de extração por ultrassom e o processo convencional para diversos produtos naturais, dentre eles, antioxidantes, óleos, proteínas e gorduras e os corantes e pigmentos, dentre outros. De acordo com seu trabalho, o ultrassom pode ser aplicado de maneira eficiente na melhoria da taxa de extração, no aumento da transferência de massa, possibilitando a ruptura da parede das células devido à formação de micro cavidades, o que melhora o rendimento do produto e reduz o tempo necessário e a quantidade de solvente a ser utilizada no processo de extração.

Burkinshawa e Jeong (2012), em sua pesquisa, avaliaram a influência da aplicação do ultrassom no processo de tingimento de tecido, constatando que sua utilização permite que seja aplicada menor temperatura de tingimento, com menor tempo necessário, maior vivacidade das cores além de diminuir a necessidade de auxiliares para o colorante. Os autores visaram, com a pesquisa, tingir o biopolímero PLA em forma de fibras com o uso do ultrassom e avaliar de que forma sua utilização influencia no tingimento. Para avaliação da cor foi utilizado o espectrofotômetro. Os resultados indicaram que dentre os seis colorantes aplicados, em três deles a presença do ultrassom melhora a intensidade de cor, caso do *C.I. Disperse Blue 56*, do *C.I. Disperse Red 167:1* e do *Dianix Crimson SF*. No caso dos outros três colorantes (*C.I. Disperse Red 60*, *C.I. Disperse Yellow 42* e *Dianix Yellow Brown CC*), o ultrassom nem sempre provoca melhoria na intensidade da cor. A melhoria da intensidade da

cor observada para alguns colorantes foi atribuída pelos autores à desagregação do colorante e à diminuição da cristalinidade das fibras de PLA.

O trabalho de Silva (2007) descreve sete métodos de extração de colorantes a partir de sementes de Urucum (*Bixa orellana L.*): atrito e secagem em leito de jorro, raspagem e peneiramento, lixiviação das sementes com água e agitação, extração com CO<sub>2</sub> supercrítico, com óleos vegetais, com solvente e com soluções alcalinas. Para o desenvolvimento do trabalho foram comparados diferentes solventes aplicados na extração sendo, em alguns casos o resultado obtido na forma de pó e em outros casos na forma de pasta. Os resultados indicaram quantidades de elementos de coloração próximas nos colorantes em pó e em pasta, indicando que ambos os processos são viáveis.

No trabalho de Ge *et al.* (2009) foram realizados os processos de extração, purificação e micro encapsulamento de pigmento de uma rosa híbrida (*Rosa hybridum*), que é um arbusto espinhoso da família *Rosaceae* de acordo com os autores, tendo como objetivo avaliar quais os melhores métodos a serem aplicados para essa fonte de pigmento especificamente. Os autores afirmam que para a extração de pigmentos vermelhos de rosas quatro métodos principais podem ser considerados: lixiviação por fluido supercrítico, cromatografia líquida de alta eficiência (CLAE), expressão (prensa) e por micro ondas. O método selecionado para extração do pigmento foi o de micro ondas por ser considerado um dos meios potencialmente mais viáveis devido à sua larga aplicação e ao baixo investimento necessário em equipamento. Foram variados a densidade do etanol, utilizado como solvente; a potencia das micro ondas; o tempo de processamento; e a proporção entre o material e o líquido, sendo que a influência da alteração desses fatores na taxa de extração ocorreu na ordem decrescente: densidade do etanol > proporção entre o material e o líquido > tempo de processamento > potência das micro ondas.

Nos experimentos desenvolvidos por Bhuyan e Saikia (2005) o pigmento foi extraído de cinco espécies de plantas encontradas na região nordeste da Índia, sendo que, de cada espécie foi utilizada uma parte: caule de *Rubia cordifolia*, raiz de *Morinda angustifolia*, folhas de *Tectona grandis*, cascas de *Mimusops elengi*, e cascas de *Terminalia arjuna*. Para a extração, os elementos foram separadamente processados em um moinho de facas Wiley, misturados à água destilada, fervidos, o extrato coletado e o mesmo processo repetido até que o extrato

saísse com cor praticamente insignificante. O extrato total foi reduzido, adicionado a uma mistura de álcool e água e posteriormente filtrado e evaporado. Os resultados indicaram que os colorantes extraídos das plantas mostraram-se eficientes no tingimento de seda fibroína e fibras de algodão com uso de mordentes.

Além das fontes de extração de colorantes citadas anteriormente, há ainda uma variedade de fontes encontradas em trabalhos de diversos autores. Como o caso da extração feita por Ali e El-Mohamedy (2011) a partir de peras espinhosas vermelhas (*Opuntia Lasiantha*) utilizando o método de descascar as frutas, homogeneizá-las uma mistura em água, aquecer, resfriar a mistura em gelo e, por fim, centrifugar para a obtenção do colorante. O colorante foi utilizado no tingimento de lã.

Boo *et al.* (2012), em seu trabalho, fazem a análise de treze pigmentos extraídos de fontes naturais, sendo eles: arroz preto (*Oryza sativa L.*); batata doce roxa (*Ipomoea batatas L.*); melão amargo maduro (*Momordica charantia L.*); páprica amarela (*Cap- sicum annuum L.*); repolho roxo (*Brassica oleracea L.*); gardênia amarela (*Gardenia jasminoides Ellis*); gardênia azul (*Gardenia jasminoides Ellis*); dedaleira chinesa (*Rehmannia glutinosa Liboschitz*); folhas de amoreira (*Morus alba L.*); casca de cebola (*Allium cepa L.*); casca de uva (*Vitis vinifera L.*); amora (*Morus alba L.*); e beterraba vermelha (*Beta vulgaris L.*).

Uma fonte de colorante natural amplamente aplicada principalmente na área de alimentos é a Cúrcuma (*Curcuma longa L.*), estudada por Chassagnez *et al.* (1997). O objetivo do trabalho foi identificar a influência do pré-tratamento de secagem da matéria prima na extração. A extração foi feita por CO<sub>2</sub> supercrítico a partir de rizomas de cúrcuma e os resultados indicam que o pré-tratamento de secagem pode ser aconselhável por favorecer a extração da oleoresina e a manutenção da curmcumina porém, a utilização do CO<sub>2</sub> não favoreceu a extração de curcumina.

Outra fonte de extração de pigmentos é a cochonilha (*Dactylopius coccus*), utilizada no estudo de Borges *et al.* (2012), que teve como objetivo avaliar a possibilidade de aplicação de métodos não empregados convencionalmente para a extração de pigmento dessa fonte especificamente. Para isso, foi comparado o método convencional de extração (separação sólido-líquido por centrifugação) e os métodos a serem testados: líquido pressurizado e fluido

supercrítico. Os resultados indicam que a aplicação dos novos métodos permitiu maior extração de ácido carmínico, além do colorante ser obtido diretamente em forma de precipitado, o que é vantajoso devido ao fato do colorante ser mais estável no estado sólido.

Na Tabela 6 é apresentado o resumo das referências pesquisadas apresentando a fonte de extração dos colorantes e o método aplicado.

**TABELA 6:**  
Resumo de referências

Autor	Fonte de extração	Método de extração	Objetivos do trabalho	Conclusões
Sivakumar <i>et al.</i> (2009)	Beterraba	Agitação magnética e ultrassom	Avaliar os efeitos da utilização do ultrassom na extração	O ultrassom aumentou extração e intensidade de cor
Veggi <i>et al.</i> (2011)	Cascas de jabuticaba	Ultrassom, leito agitado, soxhlet e líquido pressurizado	Avaliar quais métodos são economicamente mais viáveis	Preço/ kg extraído: líquido pressurizado < ultrassom < leito agitado < soxhlet
Santos <i>et al.</i> (2011)	Cascas de jabuticaba e sementes de urucum	Sistema caseiro de extração por líquido pressurizado e fluido supercrítico	Validar o sistema desenvolvido comparando-o com um equipamento do mercado	O sistema demonstrou capacidade de extração próxima ao equipamento do mercado
Shirsath <i>et al.</i> (2012)	Diversos produtos naturais	Ultrassom e métodos convencionais	Avaliar a influência da aplicação do ultrassom na extração	O ultrassom melhora a taxa de extração, a transferência de massa, o rendimento do produto e reduz o tempo necessário e a quantidade de solvente
Burkinshawa e Jeong (2012)	<i>C.I Disperse Blue 56; C.I. Disperse Red 167:1; Dianix Crimson SF; C.I. Disperse Red 60; C.I. Disperse Yellow 42; e Dianix Yellow Brown CC</i>	Não apresentado	Avaliar a influência do ultrassom no processo de tingimento de fibras de PLA	Somente em alguns casos o ultrassom promove melhoria na intensidade da coloração
Bhuyan e Saikia (2005)	caule de <i>Rubia cordifolia</i> , raiz de <i>Morinda angustifolia</i> , folhas de <i>Tectona grandis</i> , cascas de <i>Mimusops elengi</i> , e cascas de <i>Terminalia arjuna</i> .	Fervura em água, redução do extrato, filtração e evaporação	Avaliar a eficiência dos colorantes obtidos no tingimento de seda fibroína e fibras de cotton	Os colorantes extraídos mostraram-se eficientes no tingimento com uso de mordentes

Silva (2007)	Sementes de urucum	Agitação com utilização de diversos solventes	Avaliar: melhores solventes na extração; métodos de produção de corantes em pó e em pasta; e a saponificação da bixina, formando a norbixina, para a otimização da produção dos pigmentos e a maior qualidade	quantidades de elementos de coloração próximas nos colorantes em pó e em pasta, indicando que ambos os processos são confiáveis
Ge <i>et al.</i> (2009)	rosa híbrida	Micro ondas	avaliar quais os melhores métodos de extração a serem aplicados	influência da alteração de fatores na taxa de extração (ordem decrescente): densidade do etanol > proporção entre o material e o líquido > tempo de processamento > potência das micro ondas
Ali e El-Mohamedy (2011)	peras espinhosas vermelhas	Homogeneização em água, aquecimento, resfriamento e centrifugação	Avaliar sua eficiência no tingimento de lã.	O tingimento com uso de mordentes apresenta brilho e solidez de coloração
Boo <i>et al.</i> (2012)	arroz preto; batata doce roxa; melão amargo maduro; páprica amarela; repolho roxo; gardênia amarela; gardênia azul; dedaleira chinesa; folhas de amoreira; casca de cebola; casca de uva; amora; e beterraba vermelha	Não apresentado	Avaliar propriedades antioxidantes e antimicrobiana dos pigmentos	Esses elementos extraídos de fontes naturais podem ser aplicados em cosméticos naturais e suplementos alimentares
Chassagnez <i>et al.</i> (1997)	Cúrcuma	CO <sub>2</sub> supercrítico	identificar a influência do pré-tratamento de secagem da matéria prima na extração	O pré tratamento favorece a extração da oleoresina e a manutenção da curcumina porém, o CO <sub>2</sub> desfavorece a extração de curcumina
Borges <i>et al.</i> (2012)	Cochonilha	Separação sólido-líquido (centrifugação); líquido pressurizado; fluido supercrítico	Avaliar a aplicação de novos métodos de extração	Os métodos de líquido pressurizado e fluido supercrítico mostraram-se eficientes na extração

### 3.3.4 Colorantes obtidos a partir das sementes de urucum (*Bixa Orellana L.*)

A *Bixa Orellana L.* é uma árvore com altura entre 2 e 5 metros nativa do norte da América do Sul, tendo sido posteriormente introduzida na América Central, na Índia e na África, de acordo com Rosso e Mercadante (2009). Possui grupos de frutos capsulares marrons cobertos por espinhos flexíveis. Os frutos possuem duas cavidades contendo entre 15 e 20 sementes do tamanho aproximado a uma semente de uva. As sementes são cobertas por uma resina fina e altamente colorida, com tonalidade entre o vermelho e o laranja, de onde o colorante natural é obtido. Varia entre 1,5 a 4% a quantidade de colorante presente nas sementes. Mais de 80% dos carotenoides nas sementes de urucum consiste em bixina, substância encontrada somente na *Bixa Orellana L.* Menores quantidades de norbixina e outros carotenoides com estrutura relacionada à bixina, também são encontrados nas sementes de urucum

Santos *et al.* (2011) ressaltam que a bixina extraída das sementes de urucum é amplamente aplicada na indústria têxtil, farmacêutica, de cosméticos e de alimentos. Além disso, expõe que os carotenoides presentes nas sementes de urucum apresentam atividade antioxidante contra radicais livres, sendo capazes de bloquear a luz do sol.

A extração dos colorantes de urucum pode ser feita de diversas formas. Tyman, (1998) descreveu a utilização de triacilgliceróis vegetais comestíveis ou solventes alcalinos aquosos, sendo para esse último caso os colorantes produzidos por acidificação, formando, predominantemente, a norbixina, solúvel em água, e a bixina, solúvel em óleo. Os colorantes extraídos do urucum estão entre os mais antigos utilizados para coloração de alimentos, tecidos e cosméticos. Costa e Chaves (2005) falam a respeito de outra forma de utilização do colorante de urucum nos alimentos, uma preparação conhecida como colorau, obtida por meio do aquecimento prévio das sementes em óleo vegetal a 70°C seguido pela abrasão das sementes com o fubá ou farinha de mandioca.

Uma diversidade de métodos e solventes para a extração do colorante das sementes de urucum pode ser encontrada em distintos trabalhos. Costa e Chaves (2005) utilizam diversos solventes sob agitação e posterior filtração. Veríssimo *et al.* (2008) utilizaram o álcool etílico com agitação magnética. Silva (2007), extraiu o colorante com diversos solventes: aquosos, alcoólico alcalino, etanol comercial, além de diversos métodos visando avaliar sua eficiência.

### 3.4 Inserção do colorante no polímero

Os pigmentos são disponíveis no mercado de diversas formas para a inserção no polímero. Rabello (2011) descreve as quatro formas principais da seguinte maneira: (I) pigmentos puros, na forma de pó, para ser inserido no polímero também em pó; (II) concentrados sólidos, estando o pigmento disperso em um veículo que pode ser o próprio polímero a ser pigmentado ou algum outro com maior compatibilidade na proporção de 50-70% de pigmento; (III) concentrados líquidos, estando o pigmento disperso em um veículo que pode ser o plastificante ou um solvente apropriado; e (IV) misturas especiais, estando pigmentos inorgânicos e orgânicos combinados para aumentar a dispersão dos pigmentos orgânicos, que possuem baixa dispersabilidade.

De acordo com Plastics Additives & Compounding (2009), o concentrado líquido apresenta vantagem em relação aos concentrados sólidos, ou *masterbatches*, apresentando boa transparência além de oferecer altas cargas de pigmento e um veículo universal compatível com diversos sistemas poliméricos. É dito ainda que a empresa BASF Colour Solutions oferece *masterbatches* sólidos, líquidos e em pó, sendo que os líquidos são facilmente inseridos em polímeros também líquidos, como, por exemplo, o poliuretano.

A dispersabilidade de um pigmento é definida por Rabello (2011) como a medida do tempo para que o pigmento alcance o máximo poder de recobrimento. A dispersão é um processo físico dividido em etapas: desagregação – quebra dos aglomerados em partículas menores; molhamento – entre o pigmento e o polímero; distribuição – alcançada em temperaturas relativamente altas de processamento; estabilização – as forças de atração entre as partículas são superadas pela energia externa, evitando reaglomeração.

Helman (s.d.) destaca, além da dispersabilidade, o poder tintorial, definido como a propriedade do colorante conferir mais ou menos cor ao substrato, e o poder de cobertura, definido como a capacidade de um colorante não deixar que seja transmitida luz através do meio onde é aplicado.

### 3.5 Avaliação da fixação da cor

O controle e a avaliação da tonalidade, de acordo com Rabello (2011), podem ser feitos de maneira visual, por comparação de amostras padrão, ou por meio de equipamentos como espectrofotômetros ou colorímetros.

O funcionamento do espectrofotômetro, de acordo com a SP Labor – empresa produtora de equipamentos para uso industrial e acadêmico –, ocorre da seguinte forma: há uma luz incidente na amostra, e por meio do controle do comprimento de onda, é calculada a razão entre a intensidade de luz incidente e a luz que efetivamente atravessou a amostra, possibilitando a comparação entre a radiação transmitida ou absorvida pela amostra.

A empresa Delta Color – fabricante de colorímetros – explica que tanto no espectrofotômetro quanto no colorímetro há uma fonte de luz interna que incide sobre a amostra. No caso do colorímetro, após passar pela amostra, a luz chega em três sensores que filtram a luz nos comprimentos de onda do azul, vermelho e verde, fornecendo a resposta XYZ da cor. No caso do espectrofotômetro, a luz passa pela amostra e chega a uma rede de difração que abre o feixe refletido de acordo com o comprimento de onda, então a intensidade de luz recebida é medida por uma matriz de diodos, sendo possível construir o gráfico espectral da cor medida, o equipamento faz, então, a integral dessa curva espectral chegando aos valores XYZ.

Para avaliação da possibilidade de aplicação desse polímero pigmentado em produtos, há fatores que devem ser ponderados relacionados às etapas de processamento e vida útil do produto no qual será aplicado. Alguns desses fatores destacados por Rabello (2011) são resistência ao calor, à radiação ultravioleta, ao intemperismo, e à migração:

- A resistência ao calor é definida como a máxima temperatura à qual o polímero pode ser exposto por 5 minutos sem alteração de cor, sendo importante sua avaliação devido às altas temperaturas e às taxas de cisalhamento envolvidas no processamento do polímero.
- A resistência à radiação ultravioleta deve ser avaliada principalmente para aplicações nas quais o material fica exposto a luz. Esse fator influencia a degradação fotooxidativa do polímero, que depende da temperatura da superfície, que, por sua

vez, depende da cor da superfície, sendo que cores mais escuras têm maior tendência em absorver radiação infravermelho e são, portanto, mais quentes.

- A resistência ao intemperismo é afetada, além da radiação ultravioleta, por fatores como calor, umidade e impurezas na atmosfera, podendo causar mudanças na tonalidade, escurecimento, desbotamento, dentre outros efeitos. Para avaliação dessa propriedade o material pode ser exposto ao ambiente real ou ser analisado em um equipamento de simulação do intemperismo (como Xenotest, Weather-o-Meter e Q-Panel), sendo que o equipamento permite maior rapidez na avaliação.

- A resistência à migração pode ocorrer em quatro formas: *Solvent bleeding*, quando há extração do pigmento por um solvente em contato com a peça; *Contact bleeding*, quando o pigmento migra para o material que está em contato; *Blooming*, quando as partículas de pigmento migram para a superfície do material, *Plate-out*, quando há deposição de polímero pigmentado nas superfícies das máquinas de processamento.

### 3.6 Avaliação da biodegradação

A degradação microbiológica ou biodegradação, de acordo com Moraes (2004), é o processo por meio do qual um polímero sofre degradação como resultado da ação de microrganismos como fungos e bactérias em ambiente aeróbio e anaeróbio.

Em relação à degradação dos polímeros, De Paoli (2008) ressalta que essa é sempre iniciada pelo rompimento de uma ligação química covalente na cadeia principal ou lateral, gerando espécies reativas responsáveis pela propagação do processo, na maior parte das vezes, radicais livres. A iniciação do rompimento pode ser devido a fatores como luz, calor, tensão mecânica, radiação de alta energia, ataque químico, biológico, dentre outros.

De Paoli (2008) define que a biodegradação de um material ocorre quando esse é utilizado como nutriente para determinado grupo de microrganismos (fungos, bactérias ou algas) presentes no ambiente de degradação do material. Para que a biodegradação ocorra, a colônia de microrganismos deve produzir enzimas capazes de quebrar ligações químicas do polímero, além de ser imprescindível que o ambiente ofereça as condições necessárias de umidade, pH, temperatura e disponibilidade de oxigênio. A escala de tempo adequada para biodegradação

geralmente é da ordem de semanas ou meses. O autor ressalta, ainda, que o conceito de biodegradabilidade é definido por normas reconhecidas internacionalmente, sendo determinado para cada espécie de microrganismos as condições adequadas: Fungos - requerem oxigênio e pH entre 4,5 e 5,0; crescem em temperaturas até 45° C sendo a faixa ótima entre 30 e 37° C; Bactérias - podem ser aeróbicas ou anaeróbicas e crescem na faixa de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperatura; Actinomicetas (bactérias): crescem aerobicamente em valores de pH entre 5,0 e 7,0 em uma ampla faixa de temperaturas.

Para os Poli(hidroxicarboxilatos), grupo ao qual pertence o PHB, Jendrossek e Handrick (2002) definem que há uma distinção entre a degradação intracelular e extracelular. A degradação intracelular ocorre por meio da ação de enzimas da própria bactéria acumuladora dos grãos utilizados para a produção do polímero, sendo que, no interior da bactéria, o polímero encontra-se em sua forma amorfa e seus grãos são envoltos por proteínas e fosfolipídeos. Na degradação extracelular, ocorre a utilização exógena do polímero por um microrganismo, não necessariamente acumulador, sendo que o polímero encontra-se em sua forma parcialmente cristalina (grau típico de cristalinidade de 50-60%).

Ainda de acordo com De Paoli (2008), o teste de biodegradação, tipicamente, é feito por avaliação do crescimento das colônias de microrganismos utilizando o agar-agar como meio, por possuir todos os nutrientes necessários para o crescimento da colônia com exceção da fonte de carbono que seria o polímero. O teste tem duração de três semanas e é feito a 28-30°C com umidade relativa de 85%. Os materiais, ao final do teste são avaliados de grau 1 a 4 de acordo com sua área coberta pelo crescimento da colônia.

Moraes (2004) destaca que é importante que a biodegradação do polímero seja avaliada levando em consideração seu destino final, após seu descarte, não sendo necessário que degrade em contato com qualquer meio.

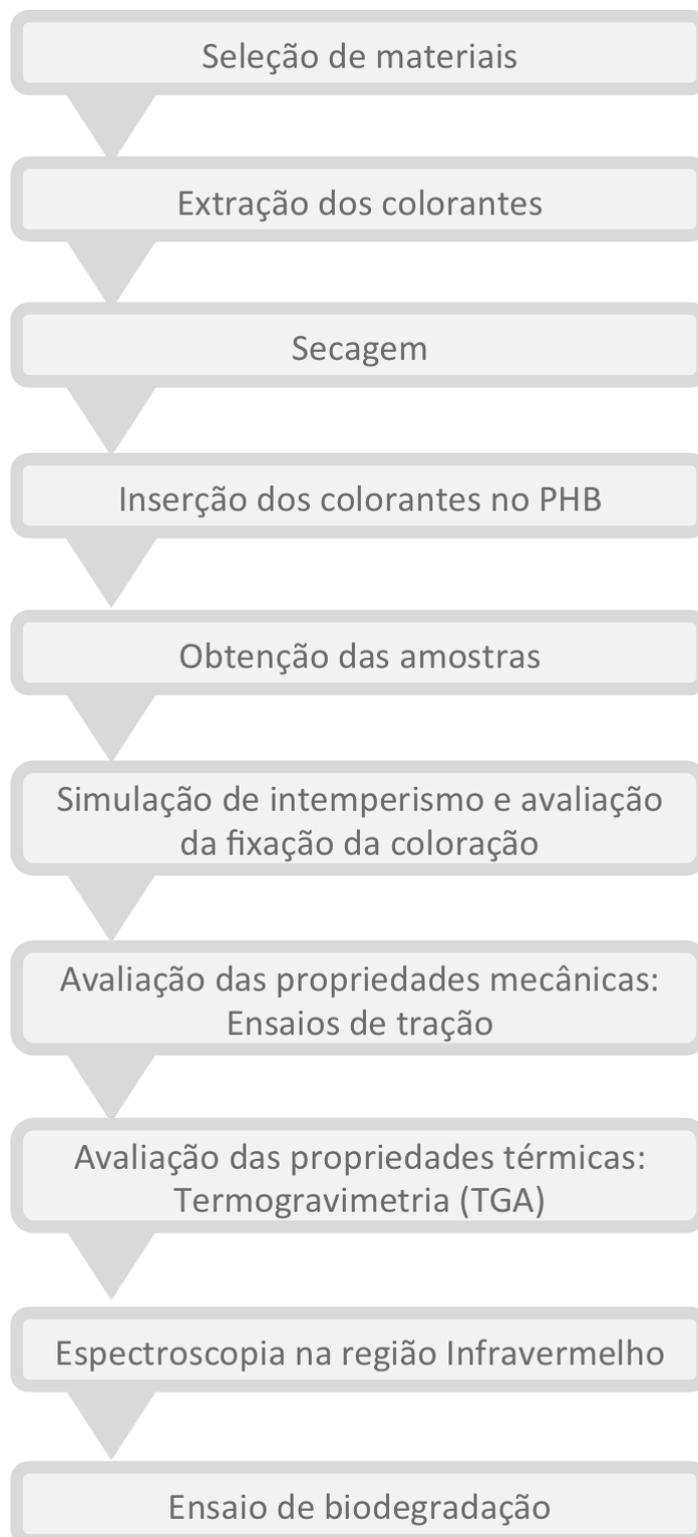
A *American Society for Testing and Materials* (ASTM) define, por meio de diversas normas, condições para testes e fatores a serem controlados para a avaliação da propriedade de biodegradação dos polímeros. Dentre os fatores a serem controlados estão a perda de massa, de propriedades mecânicas, a liberação de CO<sub>2</sub> e a relação entre a evolução CH<sub>4</sub>/CH<sub>2</sub> podendo

diversos meios serem utilizados para essas avaliações, como aterro simulado, água do mar, efluentes de esgoto, lodo ativado, dentre outros.

Em seu estudo, Bucci (2003) avaliou a propriedade de biodegradação do PHB em diversos meios, no intuito de definir quais seriam os meios mais adequados, com maiores taxas de degradação para o polímero. Para o estudo foram utilizados como meios: água potável tratada, esterco compostado de cama de aviário, resíduos domésticos (cascas de legumes, restos de alimentos, etc.), terra de jardim, lodo do reator anaeróbio, água de rio, caixa de gordura, e fossa séptica. O teste teve duração de 180 dias e os resultados indicaram que na água potável tratada e na caixa de gordura não houve degradação do polímero, nos meios de resíduos domésticos e na fossa séptica a biodegradação total ocorreu em 90 dias, enquanto nos demais meios, ao fim dos 180 dias, a perda de massa não havia atingido 50%.

## 4 RECURSOS UTILIZADOS E METODOLOGIA

A metodologia adotada para os experimentos é esquematizada na Figura 5.



**Figura 5:** Esquema da metodologia adotada

## 4.1 Materiais

Os materiais aplicados no experimento foram:

### *Colorantes*

Para obtenção dos colorantes naturais, foram utilizadas sementes de urucum (*Bixa Orellana L.*), vegetal encontrados na flora brasileira, especificado na Tabela 7.

**TABELA 7:**  
Fonte de extração dos colorantes

Vegetal	Nome Científico	Parte utilizada
Urucum	<i>Bixa orellana L.</i>	Sementes

### *Polímero*

O polímero utilizado para o experimento foi o Poli(hidroxibutirato) [PHB] do tipo 1000-0 fornecido pela empresa PHB Industrial. De acordo com o fabricante, a massa molar do polímero é de  $M_w$  600.000g/mol, seu índice de fluidez é de 6,5g/10min, sua densidade é de 1,20g/cm<sup>3</sup>, sua resistência a tração de 32MPa, o alongamento na ruptura de 4%, sua temperatura de fusão cristalina de 170-175° C, e temperatura de amolecimento Vicat de aproximadamente 135° C.

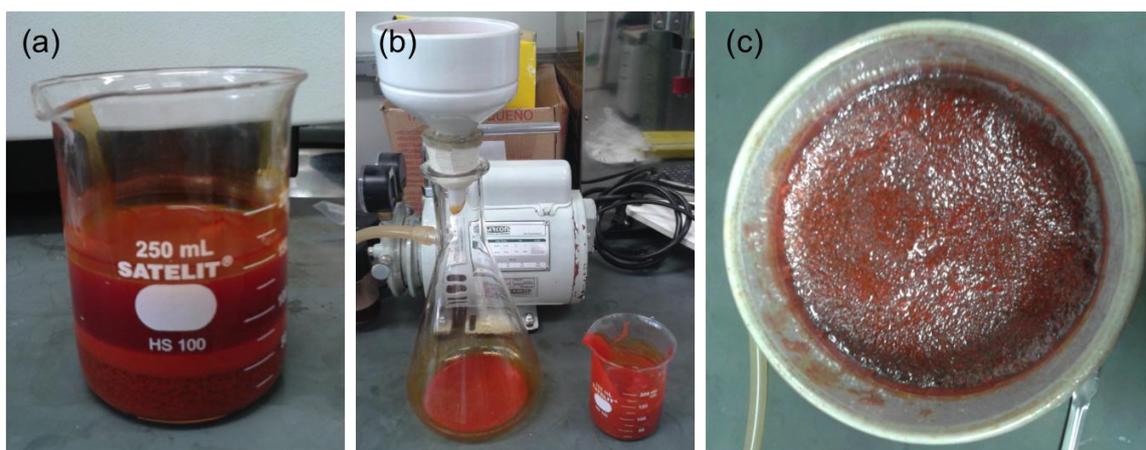
## 4.2 Metodologia

Como apresentado anteriormente, a metodologia foi dividida em etapas, que serão especificadas iniciando-se após a seleção dos materiais:

### - *Extração do colorante*

As sementes de urucum (*Bixa Orellana L.*) foram separadas e posteriormente processadas em um moinho de facas universal do modelo A10 produzido pela empresa Janke & Kunkel IKA Labortechnik, com lâminas de aço inoxidável e câmara de moagem de parede dupla, por 4 minutos. Após o processamento, foram solubilizadas em álcool etílico na proporção de 50g de sementes processadas para 100ml de álcool e submetidas a extração ultrassônica com o equipamento Branson Sonifier W 450 Digital. Foram realizadas seis extrações separadamente, sendo cada uma submetida a um período de tempo diferente no equipamento de ultrassom: 5min, 10min, 15min, 30min, 45min e 60min com amplitude de 60%. Então, cada um dos

extratos obtidos foi, separadamente, filtrado a vácuo com auxílio de um Kitassato e um funil de Büchner, utilizando um filtro de papel com maioria de poros de 14 $\mu$ m. Foram obtidos dois extratos para cada um dos seis extratos iniciais: um extrato líquido, que passou pelo filtro e um extrato sólido que ficou acima do filtro. Na Figura 6 é apresentada parte do processo de extração dos colorantes das sementes de urucum.



**Figura 6:** Processo de extração do colorante a partir das sementes de urucum (a) extrato após passar pelo ultrassom (b) filtragem a vácuo (c) parte superior do filtro contendo o colorante que posteriormente será peneirado para a obtenção do pó.

- **Secagem:**

Os extratos líquidos filtrados foram secos em uma Estufa de Esterilização e Secagem com controle digital da marca Biopar por 35h em temperatura de 85 °C até que atingissem a forma de pasta. Na Figura 7 é possível observar três dos seis extratos líquidos obtidos após a filtragem e um dos extratos com a secagem parcialmente concluída em estufa, sendo ainda possível notar uma porção de líquido cercado a porção pastosa do colorante.



**Figura 7:** À esquerda, os líquidos obtidos após a filtragem a vácuo, à direita, o líquido de um dos tempos de extração após a secagem parcial em estufa para obtenção da pasta.

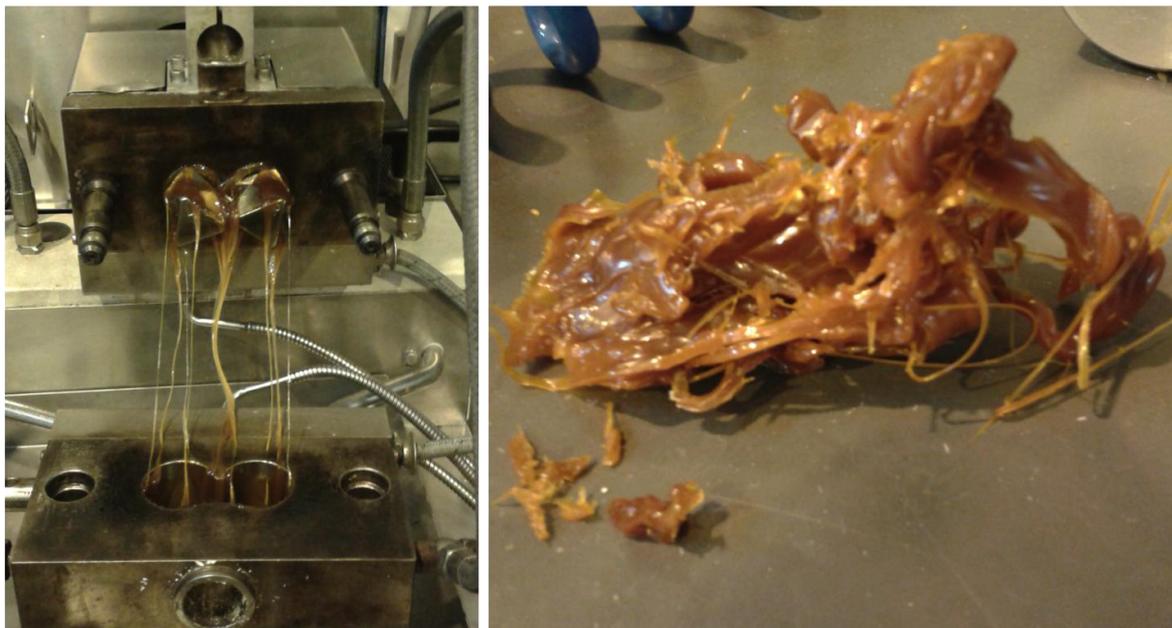
Os extratos sólidos foram macerados por 3 minutos e posteriormente peneirados em peneira de 200 mesh para a obtenção de pó. Na Figura 8 é possível observar um dos seis colorantes em pó sendo macerado e posteriormente peneirado, sendo dividido entre partículas maiores e menores do que  $74\mu\text{m}$ .



**Figura 8:** À esquerda um dos extratos em pó após a filtragem sendo macerado e, à direita, o extrato em pó após a passagem pela peneira de 200mesh (os extratos em pó de todos os tempos de ultrassom apresentam aparência semelhante).

#### - *Inserção dos colorantes no PHB*

Os 12 (doze) extratos obtidos, tanto na forma de pasta quanto na forma de pó, foram inseridos no PHB, que é fornecido pelo fabricante na forma de pó. Os colorantes e o pó do polímero foram combinados e misturados manualmente até a homogeneização. Cada um dos colorantes foi adicionado ao polímero em três concentrações: 0,2%, 1% e 3%, resultando, portanto em 36 (trinta e seis) misturas diferentes, além do polímero PHB puro. Posteriormente, cada uma das misturas foi, separadamente, alocada em um reômetro de torque da marca Termo Haake PolyDrive R600/610. As condições de processamento foram definidas em  $170^{\circ}\text{C}$  (temperatura de fusão do PHB) nas zonas 1, 2 e 3 (placas componentes do recipiente de processamento), com velocidade de cisalhamento de 35rpm, com pressão de 3bar e ciclo de processamento de 5min de acordo com o estudo realizado por Mottin (2011). O material foi retirado da câmara dos rotores por meio de espátulas, sendo resfriado em temperatura ambiente. Na Figura 9 é possível visualizar uma das misturas do polímero com um dos colorantes sendo processado reômetro de toque e posteriormente resfriando a temperatura ambiente sobre uma bancada.



**Figura 9:** À esquerda, uma das misturas sendo homogeneizada e polimerizada no reômetro e, à direita, o polímero após a extração do reômetro sendo resfriado a temperatura ambiente (as misturas de PHB com os colorantes apresentam aparência semelhante, podendo a imagem representar a todas as misturas).

#### - *Obtenção das amostras*

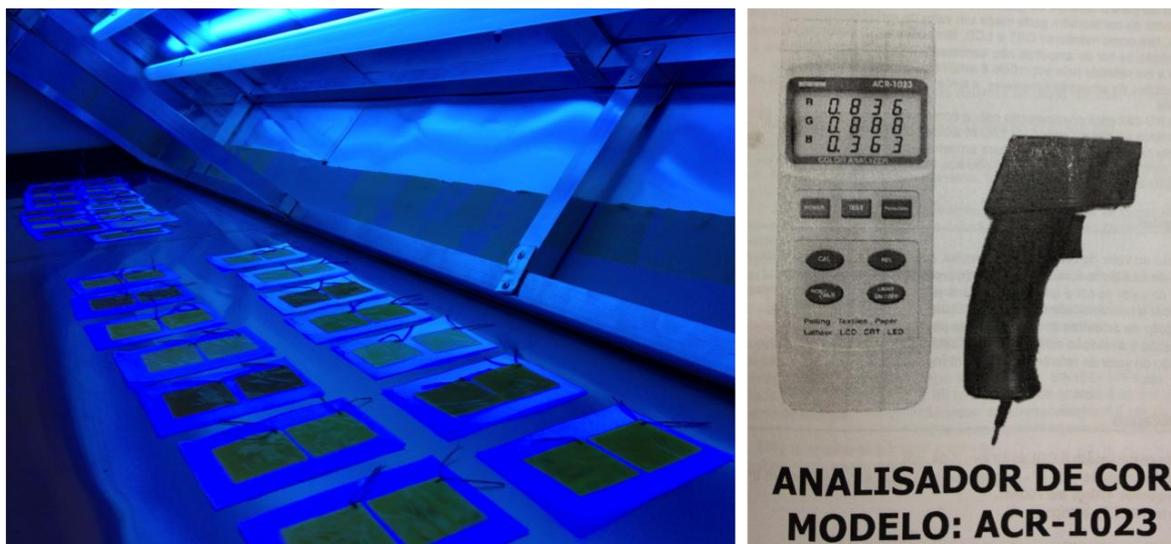
Para a produção das amostras, posteriormente ao resfriamento, cada um dos materiais foi passado em um moinho de facas por 5 minutos para homogeneização, sendo preparado para o processo de termoprensagem, que foi realizado em uma prensa hidráulica manual com placas aquecidas da marca SAGEC, com controle de temperatura através de termostatos e pressão máxima de 15 toneladas. As lâminas foram fabricadas utilizando um molde de três partes de aço inoxidável de 200 x 200 mm com 1,2 mm de espessura. Para a produção, a prensa foi pré-aquecida a 170°C, o molde foi posicionado em seu interior e prensado com pressão de 4 toneladas por 5 minutos. Posteriormente, o molde foi resfriado a temperatura ambiente e a lâmina de PHB foi desmoldada. A lâmina produzida tem dimensões de 80x110x0,7mm. Esse processo foi feito separadamente para cada uma das concentrações de cada colorante. Na Figura 10 observa-se uma das misturas do polímero com um dos colorantes após o processamento pelo moinho de facas, que o reduziu a grãos menores. Posteriormente, esses grãos sendo posicionados sobre o molde para a prensagem e, por fim, observa-se algumas das placas obtidas por diferentes misturas, sendo possível notar as diferenças de tonalidade entre as misturas.



**Figura 10:** Processo para obtenção das lâminas de cada mistura. À esquerda, o polímero após a passagem pelo moinho de facas, ao centro, o polímero posicionado no interior do molde, para ser, posteriormente, fechado e prensado, e, à direita algumas das lâminas obtidas por meio desse processo (as misturas de PHB com os colorantes apresentam aparência semelhante, podendo a imagem representar a todas as misturas).

#### - *Análise da fixação da cor*

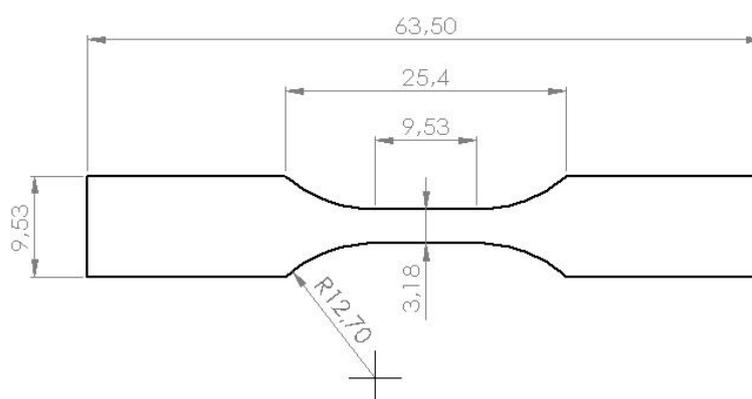
Para avaliação da fixação da coloração no polímero foi utilizado um analisador de cor modelo ACR-1023 da marca Instrutherm, avaliando os comprimentos de onda que atravessam a amostra, medindo os parâmetros R (red-vermelho – 0 a 1023), G (green-verde – 0 a 1023), B (blue-azul – 0 a 1023), H (Hut-matiz – 0 a 1000), S (Saturation-saturação – 0 a 1000), L (Luminosity-luminosidade – 0 a 1000) permitindo a análise da cor com precisão. Foi feita a simulação da exposição das amostras dos materiais avaliados à luz solar por meio da exposição à duas lâmpadas TL UVA-1 100W-R/10 da marca Philips com o espectro de emissão com comprimento de onda na faixa de 350nm em uma câmara de alumínio, seguindo os procedimentos definidos na norma ASTM G154-12A. O objetivo da exposição foi avaliar a fixação da cor ao longo do envelhecimento das amostras, para tanto, foram feitas medições de todas as amostras antes da exposição, após 60h, 120h, 180h e 240h de exposição. Posteriormente à análise dos resultados obtidos, as amostras contendo os colorantes com os dois tempos de extração que apresentaram os melhores resultados de fixação além do PHB puro foram submetidos aos ensaios de resistência à tração e biodegradação, especificados a seguir. Na Figura 11 é apresentada a câmara com as lâmpadas UVA e as amostras distribuídas em seu interior para simulação do intemperismo, além do equipamento analisador de cor, utilizado para a medição da cloração das amostras no decorrer da exposição à radiação UVA.



**Figura 11:** À esquerda, as amostras posicionadas no interior da câmara com duas lâmpadas TL UVA-1 100W-R/10 e à esquerda, o equipamento utilizado para medição da coloração.

### - *Ensaio de tração*

As amostras de PHB puro além das amostras com os dois colorantes que apresentaram os melhores resultados de fixação de coloração foram submetidas a esse ensaio. Os corpos de prova foram produzidos com medidas conforme a norma ASTM D 638 (Figura 12), que normatiza o ensaio de tração para polímeros. O objetivo da aplicação desse ensaio foi avaliar a fragilidade do material à temperatura ambiente visando ponderar sobre uma possível aplicação em embalagens.



**Figura 12:** Dimensões dos corpos de prova utilizados nos ensaios de tração. Unidade: milímetros

Os corpos de prova foram fabricados através do recorte das lâminas produzidas anteriormente por meio do posicionamento de um molde sobre a lâmina e prensagem na prensa hidráulica da marca SAGEC, sob pressão de 1 tonelada na temperatura ambiente.

Para a realização dos ensaios de tração foi utilizado um equipamento de ensaios universais para testes mecânicos da marca EMIC modelo DL-3000 em temperatura ambiente, com velocidade de 20mm/minuto, com célula de carga de 200N e com distância entre garras de 13mm.

#### - *Ensaio de biodegradação*

Amostras dos mesmos grupos que foram submetidos aos ensaios de tração passaram pelo ensaio de biodegradação a fim de avaliar a interferência da presença dos colorantes na propriedade de biodegradação do polímero PHB. Para esse estudo comparativo, foi utilizada a norma ASTM G160-12 – Prática padrão para avaliação da susceptibilidade microbiana de materiais não metálicos por enterro laboratorial em solo – como referência para a realização do ensaio. A susceptibilidade microbiana, como é especificado na norma pode ser refletida em diversos fatores como a perda de massa e de propriedades mecânicas do material.

A norma define que sua aplicação é recomendada para artigos que não passarão a maior parte de sua vida útil no solo, sendo que o solo deve ser composto por partes iguais de solo fértil, areia e esterco de cavalo, tendo o pH entre 6,5 e 7,5 com umidade de solo entre 20 e 30%. Na Figura 13 estão presentes os grupos de amostras para o ensaio de biodegradação anteriormente e posteriormente ao enterro em solo.



**Figura 13:** À esquerda, amostras antes de serem enterradas para o ensaio de biodegradação e, à direita, as amostras já enterradas para a realização da biodegradação

### - *Análise Termogravimétrica (TGA)*

De acordo com Wendhausen (2008), a Análise termogravimétrica é um tipo de análise térmica onde a amostra é submetida a uma variação térmica, tendo sua massa medida em função da temperatura. Sua aplicação permite avaliar a decomposição térmica oxidativa, curvas de absorção, taxas de evaporação e sublimação, decomposição térmica ou pirólise, dentre diversos parâmetros. Para o presente estudo a utilização da TGA permitiu a avaliação da estabilidade térmica dos colorantes na forma de pó, na forma de pasta, do polímero puro e do polímero após a adição de cada um dos colorantes, visando avaliar o comportamento térmico do polímero quando recebesse os colorantes.

O ensaio foi realizado em uma termobalança Seiko-SII Nanotechnology Inc. modelo Exstar 7200 em atmosfera de nitrogênio com vazão de 40 mL min<sup>-1</sup>. Foram utilizadas amostras com cerca de 10 mg. O aquecimento foi efetuado a uma razão de 20°C min<sup>-1</sup> a partir de 25°C até 800°C.

### - *Espectroscopia na região do Infravermelho (FTIR)*

De acordo com Ayala e Bellis (2003), no ensaio de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR) é emitida uma radiação com comprimento de onda na região do infravermelho (800 a 50.000nm), que provoca excitações vibracionais nas moléculas da amostra. As intensidades da radiação infravermelho que passam através da amostra a cada frequência são registradas e posteriormente comparadas às intensidades de um feixe de referência de mesma intensidade e frequência. Cada ligação possui uma frequência vibracional característica, o que permite que, por meio do ensaio de FTIR sejam identificadas as ligações presentes no material. Dessa forma, o FTIR é importante na determinação de fórmulas estruturais.

No presente trabalho, a aplicação da técnica de FTIR nos colorantes, no polímero puro e no polímero após a inserção de cada um dos colorantes teve o objetivo de determinar as ligações presentes no material, visando averiguar se houve interação entre a estrutura do polímero e a estrutura dos colorantes. A análise foi realizada em um espectrofotômetro NICOLET 6700, pelo método de absorbância. Os espectros foram obtidos com resolução de 2cm<sup>-1</sup>, sendo

realizadas 16 varreduras, com número de onda de 4000 a 650  $\text{cm}^{-1}$  utilizando o acessório ATR (Attenuated total reflection).

- ***Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)***

A utilização de microscópios eletrônicos permite ampliações maiores quando comparados a microscópios ópticos. De acordo com Callister (2012), na Microscopia Eletrônica de Varredura, a superfície do material é varrida com um feixe de elétrons e a parcela refletida (ou retroespalhada) é captada e exibida na mesma taxa de varredura sobre um tubo de raios catódicos (semelhante à tela de uma televisão). A imagem representa características da superfície da amostra. Para que a imagem seja captada, a superfície da amostra deve ser condutora de eletricidade, dessa forma, para materiais não condutores, deve ser aplicada uma fina camada metálica. Para o estudo em questão, as amostras poliméricas foram cobertas com ouro. Além disso, uma vantagem oferecida pelo MEV é a possibilidade de atingir grandes profundidades de campo.

## 5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

### 5.1 Avaliação da fixação da coloração

As medições de coloração foram feitas previamente à exposição das amostras à luz UVA e, posteriormente, com 60h, 120h 180h e 240h de exposição. Foram obtidos dados RGB (red-green-blue) e HSL (hue-saturation-luminosity) por meio das medições da cor. A partir dos dados RGB foi feita uma comparação da evolução da coloração ao longo do tempo para cada uma das amostras, como pode ser visto na Tabela 8.

**TABELA 8:**

Evolução da coloração ao longo do tempo de exposição à luz UVA - cores geradas a partir dos dados RGB

	EXTR.	CONCENT.	0 Horas	60 Horas	120 Horas	180 Horas	240 Horas
[PHB]	-	-					
5 Minutos	[0501]	PÓ 0,2%					
	[0502]	PÓ 1,0%					
	[0503]	PÓ 3,0%					
	[0504]	PASTA 0,2%					
	[0505]	PASTA 1,0%					
	[0506]	PASTA 3,0%					
10 Minutos	[1001]	PÓ 0,2%					
	[1002]	PÓ 1,0%					
	[1003]	PÓ 3,0%					
	[1004]	PASTA 3,0%					
	[1005]	PASTA 1,0%					
15 Minutos	[1501]	PÓ 0,2%					
	[1502]	PÓ 1,0%					
	[1503]	PÓ 3,0%					

30 Minutos	[1504]	PASTA	1,0%					
	[1505]	PASTA	3,0%					
	[3001]	PÓ	0,2%					
	[3002]	PÓ	1,0%					
	[3003]	PÓ	3,0%					
	[3004]	PASTA	0,2%					
45 Minutos	[3005]	PASTA	1,0%					
	[3006]	PASTA	3,0%					
	[4501]	PÓ	0,2%					
	[4502]	PÓ	1,0%					
	[4503]	PÓ	3,0%					
	[4504]	PASTA	0,2%					
60 Minutos	[4505]	PASTA	1,0%					
	[4506]	PASTA	3,0%					
	[6001]	PÓ	0,2%					
	[6002]	PÓ	1,0%					
	[6003]	PÓ	3,0%					
	[6004]	PASTA	0,2%					
	[6005]	PASTA	1,0%					
	[6006]	PASTA	3,0%					

Por meio de análise visual, como pode ser visto na Tabela 8, é perceptível uma diminuição da intensidade da coloração de todas as amostras expostas às lâmpadas UV, inclusive na amostra de PHB puro. Outro fato perceptível é o de que o colorante em forma de pó possui maior intensidade de coloração quando aplicado ao polímero quando comparado ao colorante na forma de pasta. Além da intensidade, o colorante na forma pó possui maior poder de fixação

da cor, quando compara-se a evolução da coloração ao longo da exposição às lâmpadas UV de amostras coloridas com o pó e a pasta extraídos durante o mesmo tempo de ultrassom, percebe-se que no caso do pó, houve menor perda na intensidade da cor das amostras.

Utilizando os dados obtidos com os valores RGB e HSL de cada amostra, foi feita a análise de alteração da coloração em proporção, levando em consideração a primeira e a última medição de cada uma delas. Na Tabela 9 é possível identificar a média de alteração dos fatores R, G e B, reunidos em uma média RGB e a média de alteração dos fatores H, S e L, reunidos em uma média HSL para cada amostra. Posteriormente, foi feita uma média de alteração RGB e HSL para cada tempo de extração de colorante, levando em consideração as médias de todas as amostras que receberam os colorantes de cada tempo. As amostras que apresentam números RGB e HSL com maiores porcentagens sofreram menor alteração de coloração.

**TABELA 9:**  
Variação média dos parâmetros RGB e HSL ao longo do tempo de exposição à luz UVA

	EXTR.	CONC.	Parâmetro	Média		
[PHB]	-	-	RGB	89%	RGB	HSL
			HSL	112%		
[0501]	PÓ	0,2%	RGB	84%	5 MINUTOS	
			HSL	105%		
[0502]	PÓ	1,0%	RGB	78%	RGB	HSL
			HSL	88%		
[0503]	PÓ	3,0%	RGB	88%	77%	96%
			HSL	86%		
[0504]	PASTA	0,2%	RGB	71%	77%	96%
			HSL	112%		
[0505]	PASTA	1,0%	RGB	65%	77%	96%
			HSL	95%		
[0506]	PASTA	3,0%	RGB	74%	77%	96%
			HSL	89%		
[1001]	PÓ	0,2%	RGB	71%	10 MINUTOS	
			HSL	103%		
[1002]	PÓ	1,0%	RGB	72%	RGB	HSL
			HSL	96%		
[1003]	PÓ	3,0%	RGB	98%	75%	95%
			HSL	93%		
[1004]	PASTA	3,0%	RGB	72%	75%	95%
			HSL	87%		
[1005]	PASTA	1,0%	RGB	62%	75%	95%
			HSL	96%		

15 Minutos	[1501]	PÓ	0,2%	RGB	70%	15 MINUTOS	
				HSL	107%		
	[1502]	PÓ	1,0%	RGB	72%	RGB	HSL
				HSL	96%		
	[1503]	PÓ	3,0%	RGB	74%		
			HSL	91%			
	[1504]	PASTA	1,0%	RGB	64%	70%	95%
				HSL	97%		
	[1505]	PASTA	3,0%	RGB	69%		
				HSL	86%		
30 Minutos	[3001]	PÓ	0,2%	RGB	66%	30 MINUTOS	
				HSL	111%		
	[3002]	PÓ	1,0%	RGB	81%	RGB	HSL
				HSL	92%		
	[3003]	PÓ	3,0%	RGB	88%		
				HSL	91%		
	[3004]	PASTA	0,2%	RGB	69%	73%	100%
				HSL	124%		
	[3005]	PASTA	1,0%	RGB	67%		
				HSL	94%		
	[3006]	PASTA	3,0%	RGB	66%		
				HSL	88%		
45 Minutos	[4501]	PÓ	0,2%	RGB	72%	45 MINUTOS	
				HSL	108%		
	[4502]	PÓ	1,0%	RGB	71%	RGB	HSL
				HSL	93%		
	[4503]	PÓ	3,0%	RGB	85%		
				HSL	91%		
	[4504]	PASTA	0,2%	RGB	67%	74%	98%
				HSL	112%		
	[4505]	PASTA	1,0%	RGB	66%		
				HSL	95%		
	[4506]	PASTA	3,0%	RGB	81%		
				HSL	88%		
60 Minutos	[6001]	PÓ	0,2%	RGB	73%	60 MINUTOS	
				HSL	108%		
	[6002]	PÓ	1,0%	RGB	70%	RGB	HSL
				HSL	96%		
	[6003]	PÓ	3,0%	RGB	90%		
				HSL	92%		
	[6004]	PASTA	0,2%	RGB	72%	75%	100%
				HSL	118%		
	[6005]	PASTA	1,0%	RGB	67%		
				HSL	97%		
	[6006]	PASTA	3,0%	RGB	77%		
				HSL	90%		

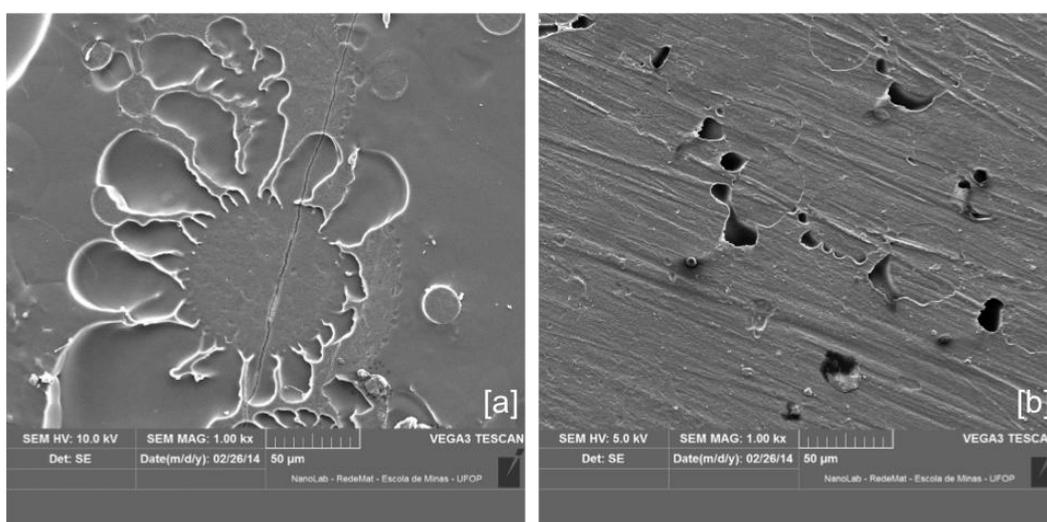
Na Tabela 9, é possível confirmar o fato de o colorante na forma de pó ter maior fixação de cor, sendo que a variação de coloração ocorre sempre em menores proporções nas amostras que receberam o colorante em pó do que nas amostras que receberam o colorante na forma de pasta.

Nas sementes de urucum, de acordo com Silva (2007), o colorante responsável por conferir cor apresenta-se em duas formas, a bixina, que é lipossolúvel e a norbixina, que é hidrossolúvel. Sendo que a maior parte (80%) dos colorantes encontrados recobrimo as sementes é composta de cis-bixina, havendo ainda outros carotenóides em menor quantidade. Estudos apontados pela autora realizaram extração de colorantes de sementes de urucum utilizando o álcool etílico e apresentaram teor de bixina de 70 a 72%. Já Veríssimo *et al.* (2008) realizaram a extração de colorante das sementes de urucum utilizando o álcool etílico como solvente destacando que esse é um solvente interessante por ser seletivo, solubilizando a oleoresina e muito pouco a bixina.

Dessa forma, é possível atribuir a maior intensidade de cor além da maior fixação da coloração apresentadas pelos colorantes na forma de pó ao fato do álcool etílico utilizado como solvente na extração do colorante solubilizar em baixa quantidade a bixina. Após a passagem do extrato pela filtragem a vácuo, o que ficou acima do filtro (a torta que deu origem ao colorante em pó) ficou com a maior parte das substâncias que não eram solúveis no álcool, a bixina, enquanto o que passou pelo filtro (líquido que originou o colorante na forma de pó) ficou com menor quantidade de bixina. Considerando que a bixina é o principal elemento de coloração presente nas sementes de urucum, o colorante que a contém em maior quantidade terá maior poder de conferir cor.

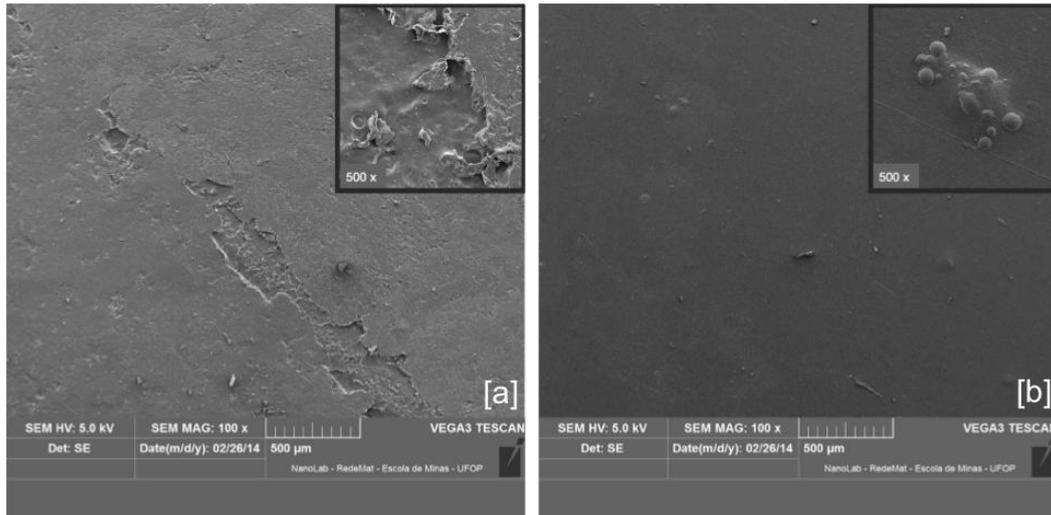
Após a construção da média RGB e HSL para cada tempo de extração dos colorantes, foram selecionadas, além do PHB puro, as amostras que receberam os colorantes com os dois tempos de extração que obtiveram melhores resultados de fixação de coloração para serem submetidas aos ensaios de tração e biodegradação. Dessa forma, de acordo com os resultados, além do PHB puro, as amostras com os colorantes em pasta e em pó de 5 minutos e 60 minutos foram eleitas para passar pelos demais ensaios.

Por meio das imagens obtidas através de Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV) das amostras de PHB puro, PHB + 3% de colorante na forma de pó extraído com 5min de exposição ao ultrassom e PHB + 3% de colorante na forma de pasta extraído com 5min de exposição ao ultrassom, anteriormente e posteriormente à exposição a radiação UVA é possível analisar o efeito dessa exposição na superfície das amostras. Na Figura 14 é perceptível que no caso do PHB puro a exposição representou danos à superfície da amostra, tendo a radiação UVA provocado degradação do material evidenciada pela presença de poros na superfície do material. Dessa forma, além da perda de coloração do polímero evidenciada nas Tabelas 8 e 9, os danos na estrutura do polímero evidenciam que a exposição à radiação UVA provocou degradação no PHB puro.



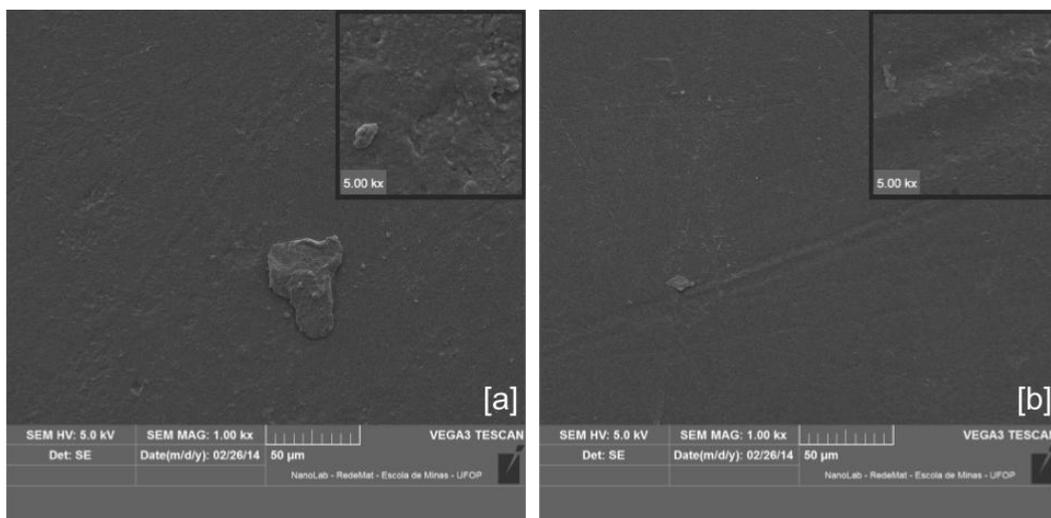
**Figura 14:** Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras do PHB Puro [a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo

Na Figura 15 apresentam-se as imagens obtidas por meio de MEV das amostras de PHB acrescido de colorante na forma de pó obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom. Por meio de sua análise é perceptível que a exposição das amostras à radiação das lâmpadas UVA não representou danos significativos à superfície do material, portanto, apesar de a amostra ter apresentado perda de coloração evidenciada nas Tabelas 8 e 9, sua superfície não apresentou evidências de degradação do material.



**Figura 15:** Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras do PHB com 3% de corante na forma de pó obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo

A Figura 16, por sua vez, apresenta as imagens obtidas por meio de MEV das amostras de PHB acrescido de corante na forma de pasta obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom. É perceptível, por meio de sua análise que a exposição das amostras à radiação das lâmpadas UVA não provocou danos significativos à superfície do material. Dessa forma, apesar de a amostra ter exibido perda de coloração evidenciada nas Tabelas 8 e 9, sua superfície não apresentou evidências de degradação do material.



**Figura 16:** Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras do PHB com 3% de corante na forma de pasta obtido com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes e [b] após a passagem pela simulação de intemperismo

É possível, portanto, perceber que a presença dos colorantes afetou a fotodegradação do polímero. De acordo com Saron e Felisberti (2006), o fato de interferirem diretamente com a radiação luminosa que incide sobre o material, faz com que os colorantes possam interferir na

fotodegradação dos polímeros, podendo estabilizar ou acelerar o processo. Além disso, a fotodescoloração de polímeros corados é um problema comum no mercado, envolvendo um conjunto de fatores, que, em alguns casos, permanecem sem solução. Esses fatores, em sua maioria, não estão associados somente ao colorante ou ao polímero separadamente, estando muitas vezes ligados às interações entre o polímero e o colorante.

## 5.2 Ensaio de tração

Para a avaliação das propriedades mecânicas, foram realizados ensaios de tração das amostras que demonstraram maior fixação de coloração frente à radiação UVA. Os grupos de amostras que passaram pelos ensaios de tração foram, portanto, PHB puro, PHB + colorantes em pó e em pasta obtidos por 5 min e 60 min em três concentrações.

**TABELA 10:**

Resultados dos ensaios de tração para as amostras de PHB puro, PHB + colorantes extraídos por 5min de exposição ao ultrassom e PHB + colorantes extraídos com 60min de exposição ao ultrassom

Amostra	Material	Tensão Máxima de ruptura (Mpa)	Módulo de Young (MPa)	Alongamento até a ruptura (%)
[000]	PHB Puro	<b>30,91</b> ±2,39	<b>415,10</b> ±57,34	<b>13,65</b> ±0,73
[0501]	PHB + 0,2% Pó	<b>23,31</b> ±0,30	<b>626,70</b> ±55,65	<b>8,36</b> ±3,07
[0502]	PHB + 1% Pó	<b>23,23</b> ±0,73	<b>510,80</b> ±20,91	<b>8,24</b> ±0,98
[0503]	PHB + 3% Pó	<b>22,93</b> ±0,94	<b>551,40</b> ±23,65	<b>8,65</b> ±0,90
[0504]	PHB + 0,2% Pasta	<b>29,58</b> ±4,82	<b>639,10</b> ±35,36	<b>10,06</b> ±1,34
[0505]	PHB + 1% Pasta	<b>22,07</b> ±1,61	<b>505,70</b> ±58,20	<b>9,22</b> ±1,75
[0506]	PHB + 3% Pasta	<b>24,92</b> ±1,34	<b>361,70</b> ±50,75	<b>10,82</b> ±0,71
[6001]	PHB + 0,2% Pó	<b>33,59</b> ±3,48	<b>526,50</b> ±67,40	<b>11,84</b> ±2,32
[6002]	PHB + 1% Pó	<b>32,95</b> ±1,57	<b>413,20</b> ±49,32	<b>14,97</b> ±0,70
[6003]	PHB + 3% Pó	<b>31,62</b> ±2,16	<b>464,80</b> ±45,29	<b>11,05</b> ±0,25
[6004]	PHB + 0,2% Pasta	<b>34,48</b> ±2,50	<b>533,90</b> ±24,27	<b>11,32</b> ±1,94
[6005]	PHB + 1% Pasta	<b>32,84</b> ±1,21	<b>478,30</b> ±27,91	<b>10,37</b> ±1,36
[6006]	PHB + 3% Pasta	<b>30,96</b> ±1,45	<b>409,70</b> ±46,65	<b>10,29</b> ±0,25

A partir da análise da Tabela 10 é possível observar que, levando em consideração a tensão máxima de ruptura, com o acréscimo dos colorantes, tanto em forma de pasta quanto na forma de pó, extraídos com exposição de 5 minutos ao ultrassom, houve uma redução em relação ao PHB puro. Porém, no caso do acréscimo do pó a redução foi de cerca de 25%, enquanto no acréscimo da pasta, a redução foi de 17,5%. Esse padrão foi mantido para os colorantes

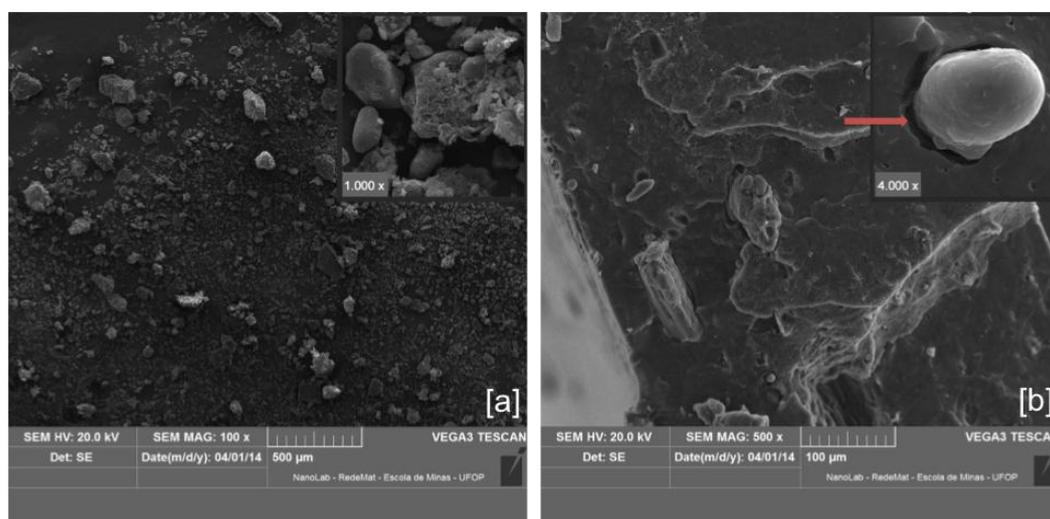
extraídos com 5 minutos quando leva-se em consideração o alongamento até a ruptura, sendo que com o acréscimo do pó, há uma redução média de 38% em relação ao polímero puro, enquanto a adição do colorante na forma de pasta provoca uma redução média de 26%. É notável que com o acréscimo do pó de 5 min o polímero torna-se mais duro e quebradiço, sendo menos resistente, enquanto com o acréscimo da pasta de 5 min o polímero fica mais duro, porém a resistência é pouco alterada. Dessa forma, levando em consideração somente os resultados para os colorantes de 5 minutos, é possível concluir que a adição de colorantes extraídos das sementes de urucum provoca um declínio nas propriedades mecânicas do PHB, ocorrendo de forma mais acentuada com a adição de colorante na forma de pó.

Porém, na análise da adição dos colorantes extraídos com 60 minutos, os resultados se apresentam de forma diferente. Com a adição do colorante na forma de pó, a tensão máxima de ruptura sofre um aumento de 5,8%, praticamente o mesmo resultado de quando é adicionado o colorante na forma de pasta, com um aumento de 6%. Porém, seguindo a mesma tendência dos colorantes extraídos a 5 minutos, o alongamento até a ruptura sofre uma queda de 7% para o colorante na forma de pó, tornando o polímero mais duro, porém com pouca alteração na resistência, e de 22% para o colorante na forma de pasta quando comparados ao polímero puro. Isso mostra que, nesse caso, o tempo de ultrassom apresentou maior influência do que a concentração ou a forma do colorante (pó ou pasta).

Uma hipótese para essa alteração nas propriedades mecânicas do polímero após a adição dos colorantes pode estar relacionada ao processo de extração dos colorantes a partir das sementes de urucum. Ao contrário do que foi proposto por Costa e Chaves (2004), Santos *et al.* (2011), Silva (2007) e Veríssimo *et al.* (2008), para o estudo em questão, as sementes de urucum passaram por prévia moagem para, posteriormente serem solubilizadas em álcool etílico e submetidas ao processo de extração citado anteriormente. De acordo com Rosso e Mercadante (2009) as sementes de urucum são cobertas por uma resina com tonalidade entre o laranja e o vermelho, sendo que a quantidade de colorante presente nas sementes varia entre 1,5 a 4%. É portanto compreensível que não seja necessária a moagem das sementes para a extração do colorante, procedimento que possa ter contribuído para a presença de impurezas provenientes de pedaços da semente em ambos os colorantes (na forma de pó e na forma de pasta).

Após a etapa em que os extratos foram expostos ao ultrassom, houve uma filtragem com filtro com maioria dos poros de 14 $\mu$ m, sendo que somente o que passou por esse filtro foi responsável pela composição do colorante em pasta. Enquanto que o colorante na forma de pó foi peneirado em uma peneira de 200mesh, o que representa que as partículas possuem tamanho máximo de 74 $\mu$ m, contribuindo para que a probabilidade da presença de impurezas provenientes das sementes de urucum seja maior no colorante na forma de pó.

As Figuras 17, 18 e 19 trazem as imagens obtidas por meio de MEV das regiões de fratura do PHB puro e do polímero mesclado aos colorantes.

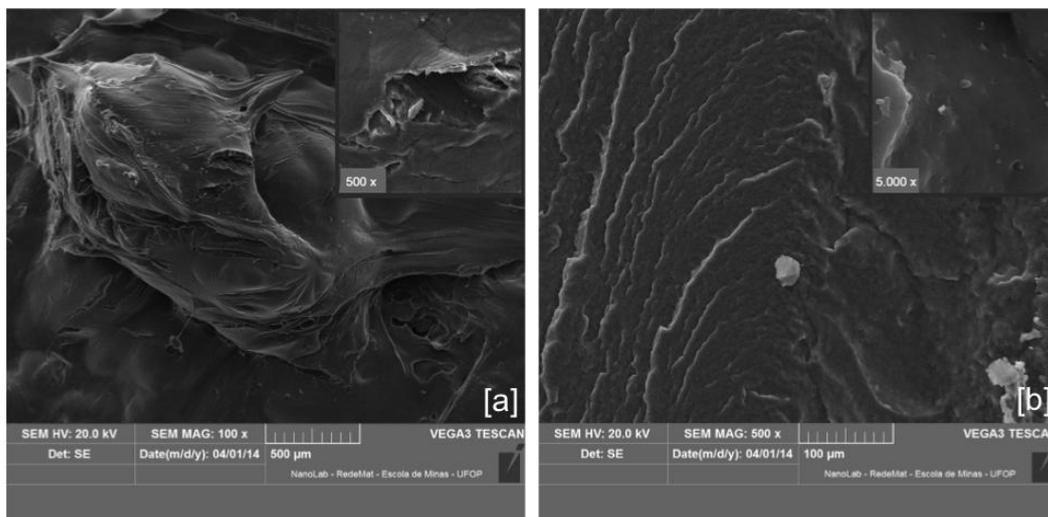


**Figura 17:** Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras do [a] pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom e da [b] região da fratura de PHB com 3% desse colorante.

Por meio da análise da Figura 17, o primeiro indício perceptível é de que o material formado por PHB e colorante em forma de pó consiste em um compósito reforçado com partículas, onde o PHB é a fase matriz enquanto a fase dispersa é formada pelo colorante. Além disso, é notável que a interação entre a fase matriz e a fase dispersa é fraca, com baixa aderência entre as fases, o que fica evidenciado pelo espaço presente nas cavidades entre os grãos do pó e o polímero na Figura 17[b], e pela presença de grãos inteiros na superfície de fratura, demonstrando que, no momento da quebra, a tendência é que o grão se desprenda do polímero em vez de sofrer fratura.

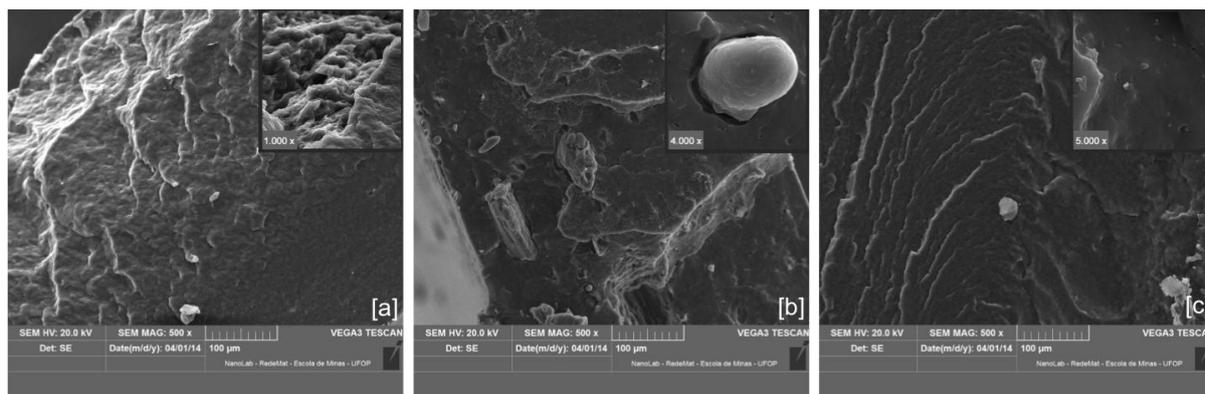
Diferentemente do polímero que recebe o colorante na forma de pó, é possível perceber na Figura 18[b] que o polímero acrescido do colorante na forma de pasta não apresenta partículas dispersas, demonstrando que, ao contrário do polímero com colorante em pó, esse material

não consiste em um compósito. A ausência de partículas no colorante em forma de pasta é perceptível na Figura 18[a], onde é visto o colorante em sua forma pura.



**Figura 18:** Microscopia Eletrônica de Varredura de amostras da [a] pasta extraída com 5 minutos de exposição ao ultrassom e da [b] região da fratura de PHB com 3% desse colorante.

Dessa forma, fica evidenciada outra hipótese acerca do motivo da inserção do pó provocar maior redução na resistência à tração do PHB do que a inserção da pasta, uma vez que a presença do pó e as cavidades nas quais estão inseridos os grãos provoca pontos de concentração de tensão no material, de forma que naqueles pontos torna-se mais fácil a ruptura do mesmo durante a aplicação da força de tração.



**Figura 19:** Microscopia Eletrônica de Varredura das regiões de fratura do [a] PHB puro, do [b] PHB com 3% do colorante na forma de pó e do [c] PHB com 3% do colorante na forma de pasta, ambos extraídos com 5 minutos no ultrassom.

Na Figura 19 é possível comparar as regiões de fratura do PHB puro e do PHB acrescido das duas formas de colorante separadamente. É perceptível que o tipo de fratura do polímero se mantém após a inserção dos colorantes, consistindo em uma fratura frágil.

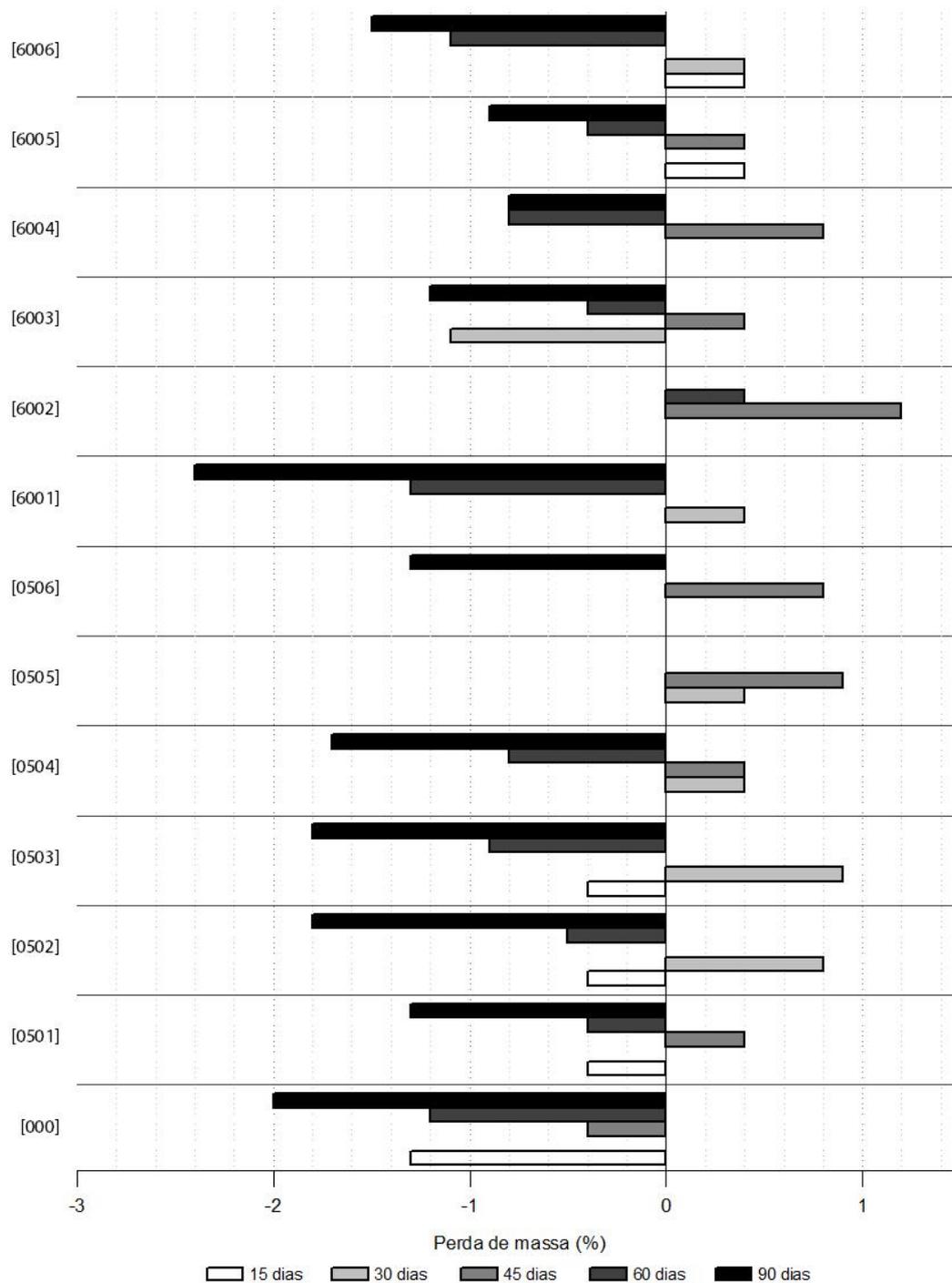
### 5.3 Biodegradação

O Poli (hidroxibutirato), polímero em questão, possui a propriedade de biodegradação, ou seja, de acordo com Juras (2013), sofre degradação catalisada por micro-organismos, causando uma fragmentação acompanhada de danos a alguma propriedade (principalmente propriedades mecânicas), além da formação de dióxido de carbono, água e biomassa. Essa propriedade, como citada anteriormente, é interessante para aplicação no setor de embalagens por ser um segmento com alto descarte de materiais poliméricos. Dessa forma, com esse trabalho, buscou-se aliar a coloração do polímero com a propriedade de biodegradação, justificando a escolha por colorantes provenientes de fonte natural. Foi realizado, portanto o ensaio de biodegradação das amostras de PHB puro, PHB + colorante em pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom em três concentrações, PHB + colorante em pasta extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom em três concentrações, PHB + colorante em pó extraído com 60 minutos de exposição ao ultrassom em três concentrações e PHB + colorante em pasta extraído com 60 minutos de exposição ao ultrassom em três concentrações, visando avaliar a interferência da presença dos colorantes na propriedade de biodegradação do PHB. Os resultados são apresentados na Tabela 11 e na Figura 20.

**TABELA 11:**

Reunião de resultados do ensaio de biodegradação realizado com o PHB puro e o PHB com o acréscimo dos colorantes dos grupos de 5 minutos e 60 minutos.

Amostra	Material	Variação de massa com 15 dias (%)	Variação de massa com 30 dias (%)	Variação de massa com 45 dias (%)	Variação de massa com 60 dias (%)	Variação de massa com 90 dias (%)
[000]	PHB Puro	<b>-1,3</b>	<b>0</b>	<b>-0,4</b>	<b>-1,2</b>	<b>-2</b>
[0501]	PHB + 0,2% Pó	<b>-0,4</b>	<b>0</b>	<b>+0,4</b>	<b>-0,4</b>	<b>-1,3</b>
[0502]	PHB + 1% Pó	<b>-0,4</b>	<b>+0,8</b>	<b>0</b>	<b>-0,5</b>	<b>-1,8</b>
[0503]	PHB + 3% Pó	<b>-0,4</b>	<b>+0,9</b>	<b>0</b>	<b>-0,9</b>	<b>-1,8</b>
[0504]	PHB + 0,2% Pasta	<b>0</b>	<b>+0,4</b>	<b>+0,4</b>	<b>-0,8</b>	<b>-1,7</b>
[0505]	PHB + 1% Pasta	<b>0</b>	<b>+0,4</b>	<b>+0,9</b>	<b>0</b>	<b>0</b>
[0506]	PHB + 3% Pasta	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>+0,8</b>	<b>0</b>	<b>-1,3</b>
[6001]	PHB + 0,2% Pó	<b>0</b>	<b>+0,4</b>	<b>0</b>	<b>-1,3</b>	<b>-2,4</b>
[6002]	PHB + 1% Pó	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>+1,2</b>	<b>+0,4</b>	<b>0</b>
[6003]	PHB + 3% Pó	<b>0</b>	<b>-1,1</b>	<b>+0,4</b>	<b>-0,4</b>	<b>-1,2</b>
[6004]	PHB + 0,2% Pasta	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>+0,8</b>	<b>-0,8</b>	<b>-0,8</b>
[6005]	PHB + 1% Pasta	<b>+0,4</b>	<b>0</b>	<b>+0,4</b>	<b>-0,4</b>	<b>-0,9</b>
[6006]	PHB + 3% Pasta	<b>+0,4</b>	<b>+0,4</b>	<b>0</b>	<b>-1,1</b>	<b>-1,5</b>



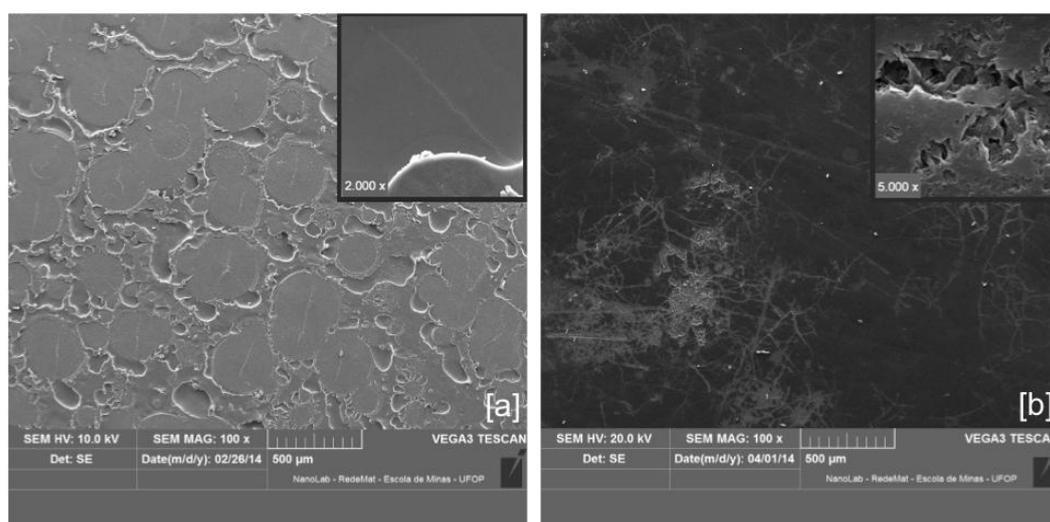
**Figura 20:** Gráfico representando a perda de massa das amostras de PHB puro e de PHB com acréscimo de colorantes dos grupos de 5 minutos e 60 minutos ao longo do ensaio de biodegradação

O que é perceptível por meio da análise dos resultados apresentados na Tabela 11 e na Figura 20 é que a biodegradação, tanto do PHB puro quanto do PHB com acréscimo dos colorantes, segue uma tendência, de ter inicialmente uma estabilização ou uma pequena perda de peso, seguida por uma estabilização ou aumento de peso, e, por fim, apresentam perda de peso cada

vez maior com o passar do tempo sob o solo. Há diversos fatores associados às etapas da biodegradação e diversas hipóteses levantadas em trabalhos que abordam a biodegradação. Coelho *et al.* (2008) justificam a pequena perda de massa de blendas de poli( $\beta$ -hidroxibutirato-co-valerato)-PHB-HV e amido do tipo Anfótero com a constatação da impregnação de microrganismos na blenda.

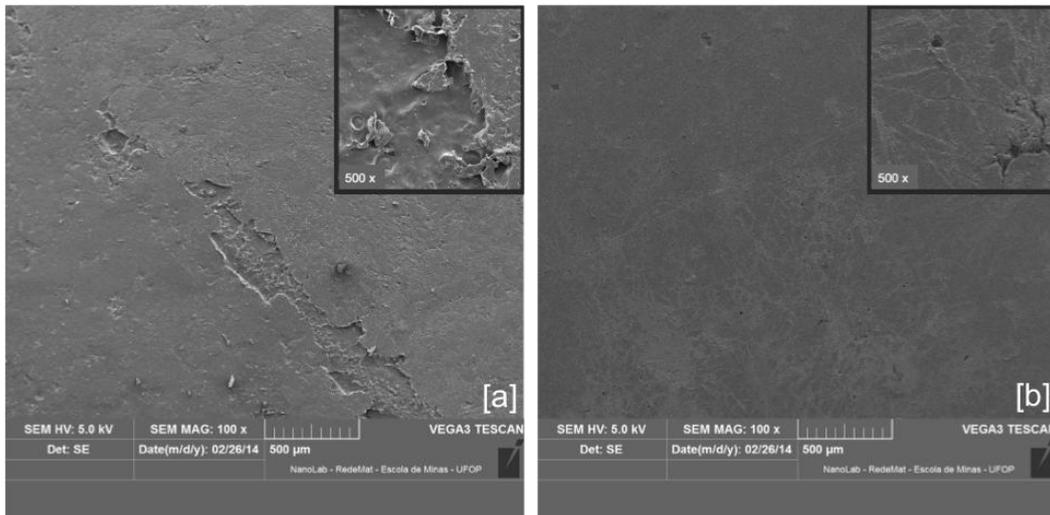
Um fator de extrema importância em relação ao processo de biodegradação é apontado por Bardi e Rosa (2007), que realizaram ensaio de biodegradação de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) em solo com composição idêntica à utilizada no presente trabalho. Na análise de seus resultados, avaliam que os 105 primeiros dias de envelhecimento em solo correspondem à fase abiótica da biodegradação, na qual ocorre a hidrólise das macromoléculas do polímero, produzindo moléculas menores como oligômeros e monômeros. O aumento de peso das amostras nessa fase se justifica pela absorção de água pelas amostras, facilitando o processo de hidrólise. Posteriormente à essa fase, as amostras apresentaram queda brusca de peso.

Há, portanto, uma hipótese de que a tendência em aumento de peso inicial das amostras se dê devido à absorção de água, durante a fase abiótica da biodegradação. Um fator que pode ser observado é que o acréscimo de colorantes, de maneira geral, atrasou esse processo quando comparados ao PHB puro, sendo que, enquanto o PHB puro já se encontrava na fase de perda de massa, a maior parte das amostras ainda se encontrava na fase de ganho de peso, porém, não é possível estabelecer diferenciações entre a influência do colorante em pó e o colorante em pasta na biodegradação do polímero, pois não é perceptível um padrão nessa influência.



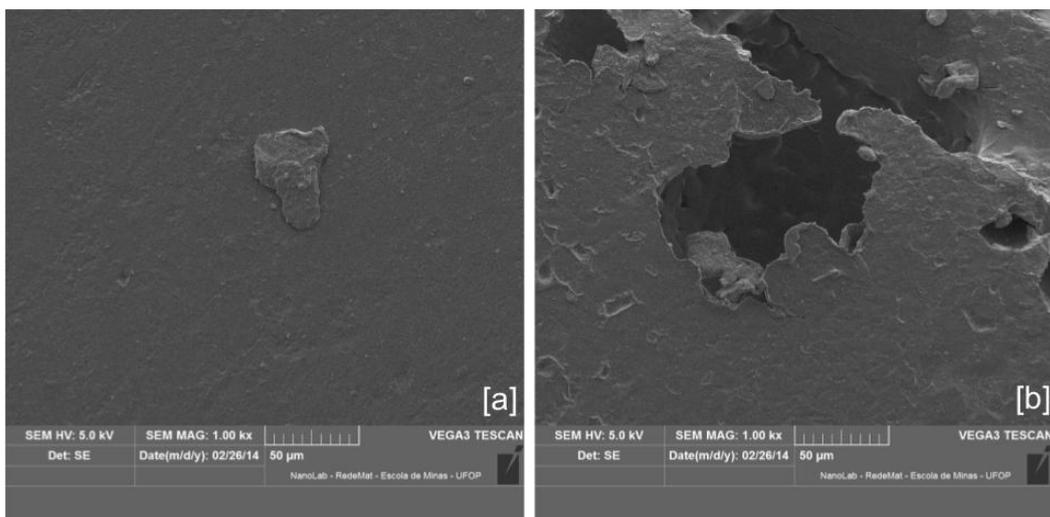
**Figura 21:** Comparativo entre amostras de PHB puro [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação

Na Figura 21 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV onde é possível comparar a superfície das amostras de PHB puro antes e após 60 dias de biodegradação, sendo perceptível o ataque superficial sofrido pela amostra após o envelhecimento em terra.



**Figura 22:** Comparativo entre amostras de PHB + 3% de colorante na forma de pó extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação

Na Figura 22 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV onde é possível comparar a superfície das amostras de PHB acrescido de colorante na forma de pó extraído com 5 minutos no ultrassom antes e após 60 dias de biodegradação. É perceptível que a amostra, assim como o PHB puro sofreu ataque superficial durante o envelhecimento em terra.



**Figura 23:** Comparativo entre amostras de PHB + 3% de colorante na forma de pasta extraído com 5 minutos de exposição ao ultrassom [a] antes do enterro e [b] após 60 dias de biodegradação

Na Figura 23 são apresentadas as imagens obtidas através do MEV onde é possível comparar a superfície das amostras de PHB acrescido de colorante na forma de pasta extraído com 5 minutos no ultrassom antes e após 60 dias de biodegradação. É perceptível que a amostra, assim como o PHB puro e o PHB mesclado ao colorante em pó, sofreu ataque superficial durante o envelhecimento em terra, evidenciado pelos defeitos superficiais e cavidades presentes na amostra.

As Figuras 21, 22 e 23 evidenciam que o PHB puro sofreu maiores danos superficiais do que o PHB acrescido de colorantes, fato também evidenciado nas Figuras 14, 15 e 16, que demonstram que o PHB puro sofreu maiores danos superficiais do que o PHB com colorantes após a exposição a radiação UV.

O experimento de biodegradação foi realizado baseado na norma ASTM G160-12, que define que o solo deve ser composto de partes iguais de solo fértil, esterco de cavalo e areia, com umidade entre 20 e 30% e pH entre 6,5 e 7,5. Porém, foram encontradas nas referências trabalhos que utilizam composições de solo diversos, obtendo resultados de perda de massa, em grande parte, diferentes dos obtidos no presente trabalho. A exemplo de Campos (2008), que realizou a análise da biodegradação de blendas poliméricas em solo de jardim com umidade de 48%, obtendo perda de massa do Poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) de 89,7% em 60 dias. Caraschi *et al.* (2002) realizou ensaios de biodegradação de amostras do PHB em cinco meios: imersas em água limpa (pH 6,5); água corrente de um córrego que recebe diariamente esgoto industrial, enterradas em solo argiloso (pH 5,9), enterradas em solo de aterro sanitário (pH 6,1) e dispostas ao ar livre sobre o solo argiloso, sofrendo as influências ambientais do tipo contato com microrganismos (biodegradação), luminosidade (fotodegradação), temperatura, chuva, radiação solar, umidade, etc. Obteve-se perda de massa do PHB puro de até 1,61% com 180 dias em solo argiloso e de até 12,58% com 150 dias de nass águas do córrego. O autor ainda indica em suas conclusões que o PHB possui maior facilidade de degradação em meios com o pH mais básico.

Rosa *et al.* (2002), por sua vez, usou praticamente a mesma composição de solo utilizada no presente trabalho, com 23% de solo argiloso, 23% de esterco de vaca, 23% de areia e 31% de água destilada, porém o solo recebeu Hidróxido de Cálcio  $[Ca(OH)_2]$  com o objetivo de

e elevar o pH do solo até 11, deixando-o básico. Os resultados indicaram que o PHB-V apresentou perda de massa de cerca de 85% em 62 dias para amostras envelhecidas termicamente após 600h em um forno a 30° C.

Já Ishigaki *et al.* (2004) obtiveram degradação total de amostras de PHB-V em 120 dias por meio do enterro em solo composto de partes iguais de resíduos de jardim, lixo de cozinha, resíduos de papel, comida para cães seca, lama desidratada e solo em um frasco com aeração forçada com reposição de água para que o solo não ressecasse.

Casarin *et al.* (2013) obteve perda de massa de cerca de 19% de PHB puro através do ensaio de biodegradação em solo, usando solo (fertilizante orgânico composto) de composição N (mínimo) de 1%, Matéria Orgânica mínima 40%, umidade máxima 40%, pH 6, C/N máximo 18/1. Os autores concluíram que a biodegradação teve início pela superfície do material e que o tempo de 90 dias não é suficiente para alteração da morfologia interna do mesmo.

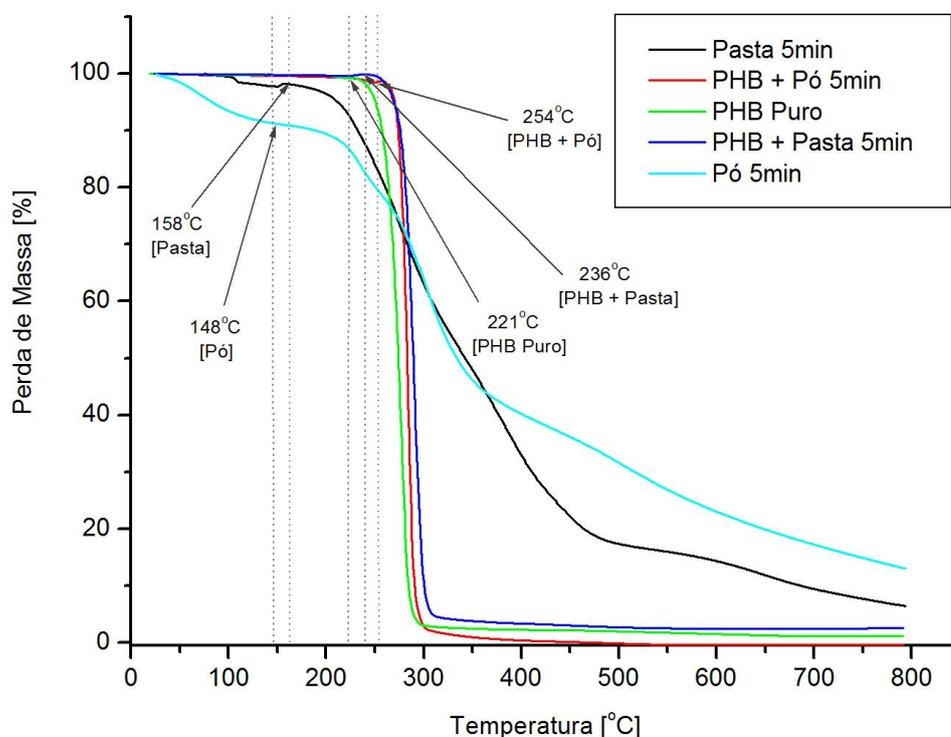
Dessa forma, levando em consideração os trabalhos, uma hipótese plausível é de que se o experimento tivesse sido realizado com umidade mais alta e com pH mais básico, a perda de massa das amostras ocorreria de maneira mais intensa em menor tempo de exposição ao solo.

#### **5.4 Propriedades térmicas - Análise termogravimétrica (TGA)**

Para avaliação das propriedades térmicas do PHB puro em comparação ao PHB misturado aos colorantes foi utilizado o método de termogravimetria, avaliando a degradação térmica das amostras de polímero além dos colorantes puros. O parâmetro de avaliação levado em consideração foi a temperatura inicial de degradação, quando a amostra inicia a perda de massa ao longo do aquecimento.

Por meio da análise da Figura 24, que traz o gráfico de análise termogravimétrica do grupo de colorantes puros extraídos com 5 minutos de exposição ao ultrassom, inseridos no polímero, além do polímero puro, é perceptível que o acréscimo dos colorantes na proporção de 3% ao PHB provocou uma modificação na temperatura inicial de degradação do polímero. A apresentação das temperaturas iniciais de decomposição das amostras se deu na seguinte

ordem: Pó 5min [148° C]; Pasta 5min [158° C]; PHB puro [221° C]; PHB acrescido de colorante em pasta 5min [236° C]; e PHB acrescido de colorante em pó 5min [254° C]



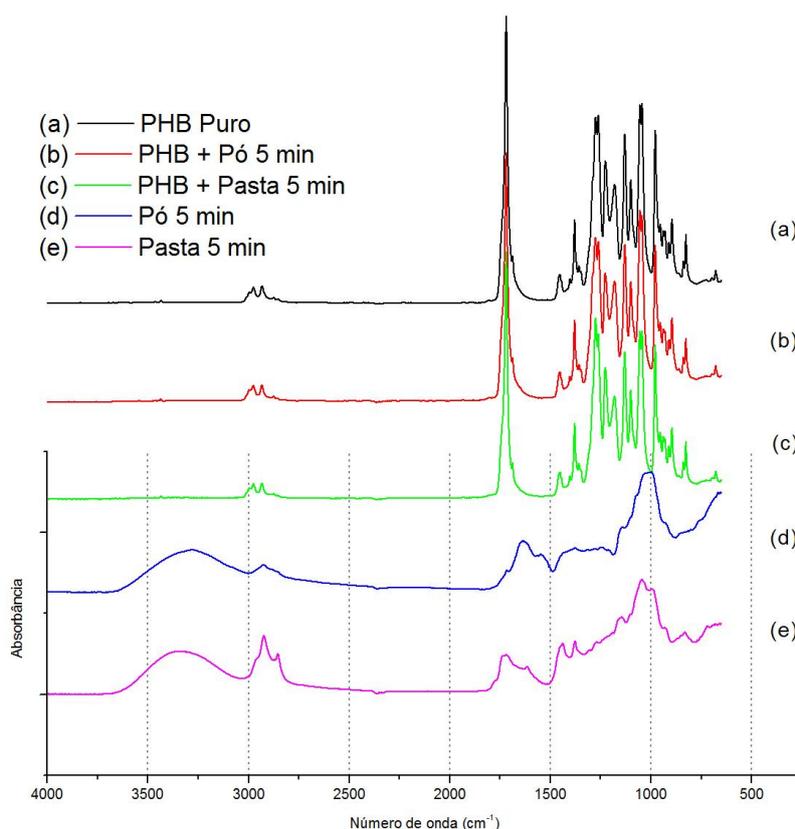
**Figura 24:** Gráfico com resultados da análise termogravimétrica (TGA) de amostras de PHB puro, Pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, Pó de 5min e PHB + 3% de Pó de 5min

Os resultados obtidos apontam que a inserção dos colorantes à estrutura do polímero provocou melhoria nas propriedades térmicas do PHB, que apresentou maior resistência ao aumento de temperatura após a adição do pó e da pasta.

Os resultados apontam um fator preocupante para o processamento do PHB juntamente aos colorantes extraídos das sementes de urucum, uma vez que a temperatura de transição vítrea do polímero é na faixa de 170° C, mais alta do que a temperatura inicial de degradação de ambos os colorantes. Dessa forma, durante o processamento no reômetro de torque ou na prensa hidráulica, que se deram ambos a 170° C, é possível que os colorantes já tenham iniciado seu processo de degradação térmica.

## 5.5 Interação entre o polímero e os colorantes - Espectroscopia na região do infravermelho (FTIR)

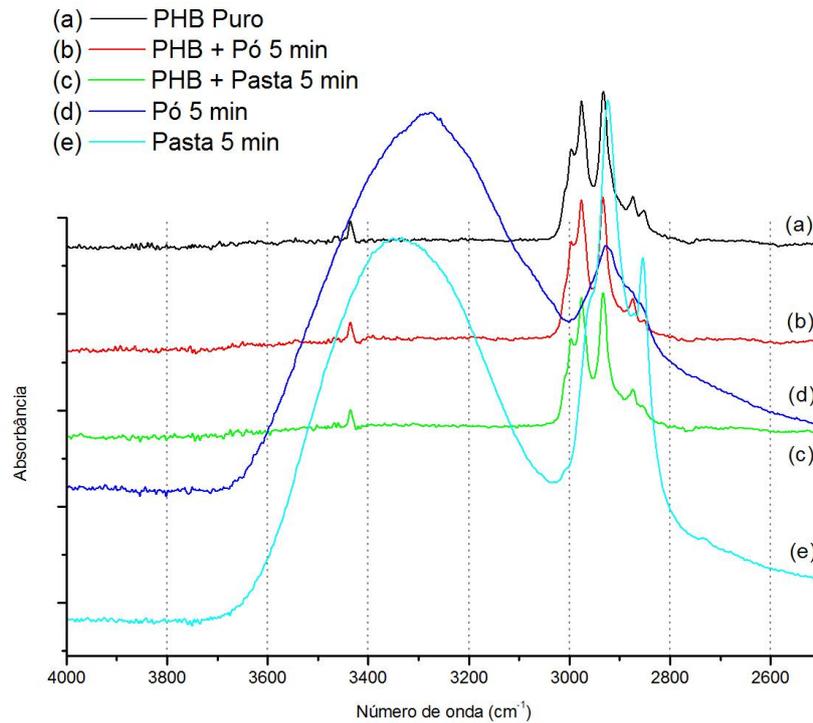
Com o ensaio de FTIR, pretendeu-se a identificação de ligações presentes em cada um dos materiais: colorantes extraídos a 5 minutos puros, PHB puro e PHB com colorantes incorporados, com o objetivo de averiguar se houve interação química entre os colorantes e o polímero.



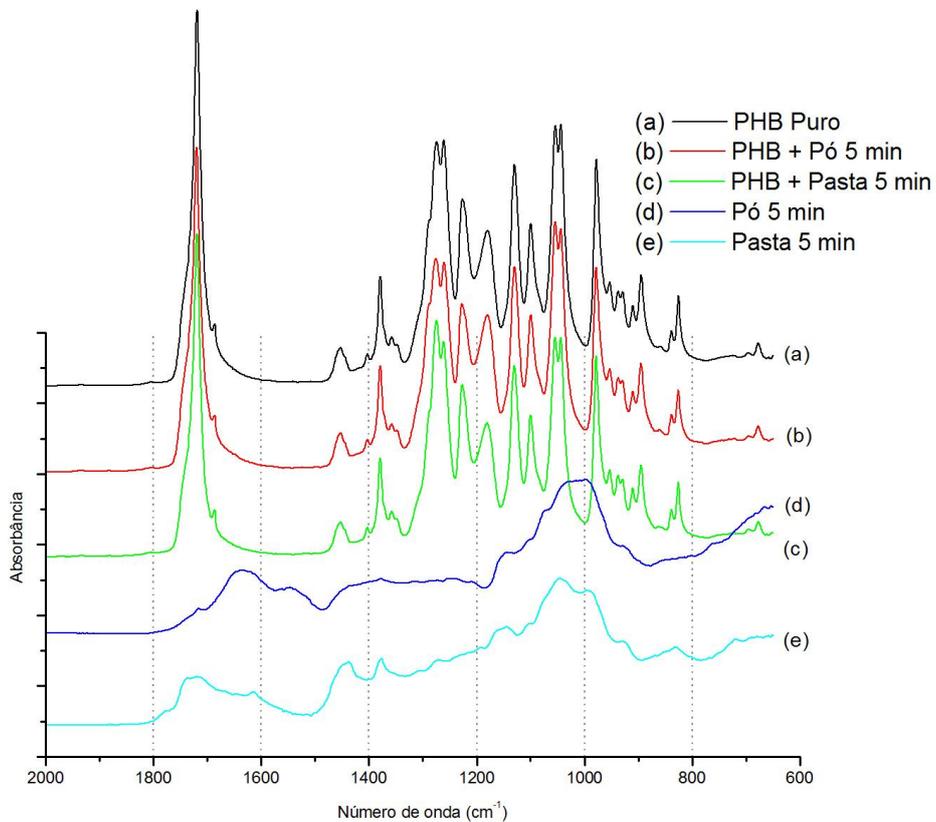
**Figura 25:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de PHB puro, Pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, Pó de 5min e PHB + 3% de Pó de 5min

A Figura 25 traz o gráfico com as curvas do FTIR das amostras. Por meio de sua análise, não foram identificados deslocamentos de bandas de absorção nas curvas b e c, que representam os polímeros com incorporação dos colorantes, em relação à curva a, que representa o PHB puro, indicando que não houve formação de novas interações entre o polímero e os colorantes.

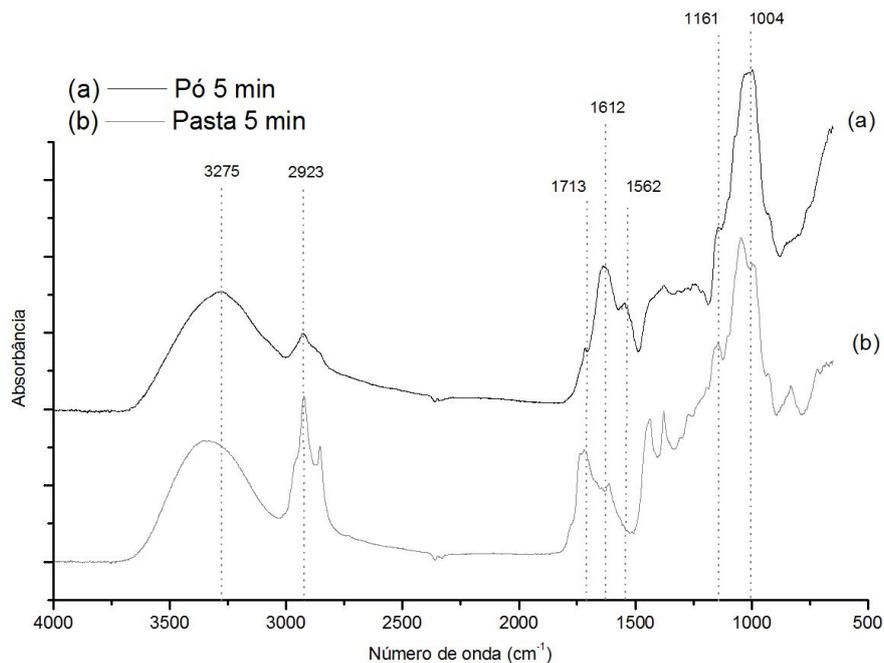
Nas Figuras 26 e 27 são mostrados os picos de absorção de maneira mais detalhada entre os números de onda 2600 a 4000 e entre 600 e 2000 respectivamente, comprovando o não surgimento de novos picos ou deslocamento de bandas no PHB com os colorantes.



**Figura 26:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de PHB puro, Pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, Pó de 5min e PHB + 3% de Pó de 5min



**Figura 27:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de PHB puro, Pasta de 5min, PHB + 3% de pasta de 5min, Pó de 5min e PHB + 3% de Pó de 5min



**Figura 28:** Gráfico com resultados FTIR de amostras de Pasta de 5min e Pó de 5min.

Na Figura 28 são apresentadas as curvas de absorvância dos dois tipos de colorantes extraídos com 5 minutos de exposição ao ultrassom. É perceptível que para ambos os colorantes os picos de absorvância apresentam-se de maneira bastante semelhante, com pequenos deslocamentos de bandas. A banda larga em  $3275\text{ cm}^{-1}$  que pode ser atribuída ao estiramento de O-H OH de ácido juntamente à banda em  $1713\text{ cm}^{-1}$ , atribuída ao estiramento de carbonila de éster, o que sugere a presença de bixina. A banda em  $2923\text{ cm}^{-1}$  é atribuída aos grupos C-H, as bandas em  $1612$  e  $1562\text{ cm}^{-1}$  podem ser atribuídas ao estiramento C=C, a banda em  $1161\text{ cm}^{-1}$  está relacionada com a absorção de C-O e a banda em  $1004\text{ cm}^{-1}$  com a absorção de C-H de olefinas, de acordo com Costa e Chaves (2005). As bandas apresentadas pelo espectro de FTIR indicam, portanto, que a maior parte da matéria prima utilizada na coloração o PHB é constituída de bixina.

## 6 CONCLUSÕES

O trabalho visou averiguar a aplicabilidade de colorantes naturais extraídos de sementes de urucum com objetivo de conferir cor ao Poli(hidroxibutirato), a fim de ampliar sua aplicação em produtos para os quais a coloração seja importante para a interface com o usuário, tomando como exemplo embalagens do setor de cosméticos. Além disso, foi avaliada a estabilidade dos colorantes à radiação UV e sua influência na biodegradação do polímero.

Através dos resultados obtidos por meio dos ensaios e análises realizados, foi possível concluir que:

1. Tanto o colorante na forma de pó quanto o colorante na forma de pasta apresentaram capacidade de conferir cor ao PHB, porém o colorante em pó apresentou maior intensidade de cor quando inserido no polímero, além de maior estabilidade de coloração frente a exposição à radiação UV.
2. Frente à exposição à radiação ultravioleta o PHB puro apresentou maiores danos superficiais do que o polímero após a inserção dos colorantes, demonstrando que a presença dos colorantes diminui a fotodegradação do polímero.
3. A presença dos colorantes afetou, também, as propriedades mecânicas do polímero, apresentando diminuição do alongamento até a ruptura no ensaio de resistência à tração. O colorante na forma de pó provocou maior redução nas propriedades mecânicas em comparação ao colorante em pasta por ter concebido com o PHB um compósito com baixa interação entre os grãos e o polímero, provocando a presença de pontos de concentração de tensões, facilitando a ruptura do material. Além disso, o processo de obtenção dos colorantes permitiu que o pó fosse composto por partículas maiores do que a pasta e, por isso, houvesse maior probabilidade de presença de impurezas (como pedaços de sementes) no pó, o que também aumenta os pontos de concentração de tensões no polímero.
4. O processo de biodegradação do PHB foi atrasado após a inserção dos colorantes. O processo é composto por etapas e ganho de massa, quando o polímero absorve água na

fase abiótica da biodegradação, e estabilização do peso seguido da perda gradativa de massa. Posteriormente à introdução dos colorantes, esse processo se deu de maneira mais lenta no polímero, não sendo possível estabelecer distinções entre a influência do colorante em pó e em pasta. Além disso, a pequena perda de massa apresentada pelas amostras após 90 dias pode ter ocorrido devido às condições ambientais do ensaio, sendo que a biodegradação poderia ter ocorrido de forma mais rápida com maior umidade e pH mais básico do que os que foram utilizados.

5. As propriedades térmicas do polímero também sofreram alterações após a inserção dos colorantes, apresentando aumento da temperatura inicial de degradação térmica no ensaio de termogravimetria (TGA).
6. A adição dos colorantes ao polímero não provocou o surgimento de novas ligações químicas, mostrando que não houve interação química entre os componentes. Resultado comprovado pelo não surgimento de novos picos ou deslocamento de bandas no polímero que recebeu os colorantes em relação ao polímero puro no ensaio de FTIR. Além disso, as imagens obtidas através de MEV evidenciam, mais especificamente que no caso do colorante em pó, a interação entre o polímero e o colorante é fraca.
7. Ambos os colorantes, tanto em forma de pó, quanto em forma de pasta, são, em sua maioria, compostos por bixina, havendo diferenças em proporção entre eles provocadas pelo processo de extração dos colorantes. Isso provavelmente pode ser devido à baixa solubilidade da bixina em álcool etílico.
8. O tempo de exposição da solução de sementes de urucum e álcool etílico ao ultrassom mostrou-se pouco significativo levando em consideração o poder de coloração dos extratos obtidos, uma vez que os colorantes extraídos através de 5 minutos no ultrassom apresentaram maior estabilidade à radiação UV do que os colorantes extraídos com maior tempo de exposição

De forma geral, os colorantes extraídos das sementes de urucum conferiram coloração ao polímero, apresentando perda de coloração frente à exposição à radiação UV, ainda que de

forma mais intensa pelo colorante em forma de pasta, ambos perderam intensidade de cor. Há diversos aspectos relacionados à aplicação desses colorantes passíveis de estudo visando a aplicação final desse polímero na produção de embalagens.

## 7 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Perante os resultados obtidos e os percalços encontrados ao longo do trabalho, foram identificados diversos aspectos que podem ser considerados em trabalhos futuros:

- Estudar de maneira mais aprofundada as propriedades térmicas do PHB após a inserção dos colorantes provenientes das sementes de urucum. Fazer os ensaios de TGA e DTG;
- Extrair os colorantes de semente de urucum sem moagem prévia das sementes e repetir os ensaios. O objetivo seria de averiguar se a ausência de impurezas provenientes de pedaços de sementes afetaria os resultados;
- Avaliar a aplicabilidade de colorantes naturais provenientes de outras fontes no PHB, como a beterraba, a amora, o jambolão, a flor de hibisco, dentre outros;
- Estudar a aplicação de possíveis aditivos para a estabilização dos colorantes frente à radiação UV;
- Estudar a aplicação de colorantes naturais com propriedades de barreira à radiação UV no PHB;
- Avaliar a aplicação de plastificantes juntamente aos colorantes visando melhoria das propriedades mecânicas e condições de processamento para aplicação em embalagens.
- Avaliar de propriedades de barreira do PHB após inserção de colorantes naturais tendo em vista avaliar a migração de componentes do polímero e dos colorantes para o conteúdo da embalagem, além da capacidade de impedir a migração do conteúdo da embalagem para o lado externo.

- Avaliar a interação entre o PHB mesclado a colorantes naturais com produtos do setor de cosméticos, como shampoos, condicionadores, cremes hidratantes e protetores solares a fim de averiguar se o polímero sofre degradação devido à esse contato.
- Avaliar a biodegradação do PHB com colorantes naturais em diversos meios, como restos de frutas e alimentos e terra de jardim, por exemplo.
- Estudar novo processo de inserção do colorante no PHB, visando solucionar o problema identificado em relação às propriedades térmicas do polímero e dos colorantes, sendo que os colorantes sofrem degradação em temperatura abaixo da temperatura de fusão do polímero.

## REFERÊNCIAS

### Normas Técnicas

American Society for Testing and Materials. ASTM G154-12A Operating Fluorescent Ultraviolet (UV) Lamp Apparatus for Exposure of Nonmetallic Materials.

American Society for Testing and Materials. ASTM G160-12 Standard Practice for Evaluating Microbial Susceptibility of Nonmetallic Materials By Laboratory Soil Burial.

American Society for Testing and Materials. ASTM D 638 Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics.

### Livros e Apostilas

AZAPAGIC, Adisa; EMSLEY, Alan; HAMERTON, Ian. Polymers: the environment and sustainable development. West Sussex: Wiley Interscience (John Wiley & Sons, Inc), 2003, 219 p.

AYALA, José Danilo; BELLIS, Vito Modesto de. Química Orgânica Experimental. Universidade Federal de Minas Gerais. Departamento de Química – ICEX, 2003.

BESSLER, Karl E.; NEDER, Amarilis de V. Finageiv. Química em tubos de ensaio: Uma abordagem para principiantes. São Paulo: Edgard Blucher, 2004, 175 p.

CALLISTER JR, Wiliam D. Materials science and engineering: an Introduction. 7<sup>th</sup> ed. New York: Wiley Interscience (John Wiley & Sons, Inc), 2007, 739 p.

DE PAOLI, Marco-Aurelio. Degradação e Estabilização de Polímeros – 2<sup>a</sup> versão on-line (revisada). Chemkeys, 2008.

GARCILLÁN, Mencía de. Marketing para cosméticos: uma abordagem internacional. Tradução Vétice Translate. São Paulo: Thomson Learning, 2008.

KREVELEN, D. W. Van; NIJENHUIS, K. te. Properties of Polymers: Their Correlation With Chemical Structure; Their Numerical Estimation And Prediction From Additive Group Contributions. Amsterdã: Elsevier B. V., 2009, 1004 p.

MANO, Eloisa Biasotto. Polímeros como Materiais de Engenharia. São Paulo, BR: Editora Blücher, 2007, 197 p.

MELO, Maria J. History of Natural Dyes in Ancient Mediterranean Word. In: BECHTOLD, Thomas; MUSSAK, Rita (Ed.). Handbook of Natural Colorants. John Wiley & Sons, 2009, cap. 1, p. 3-20.

NASSAU, Kurt. Color for Science, Art and Technology. Amsterdã: Elsevier Science B. V., 1998, 491 p.

RABELLO, Marcelo. Aditivação de Polímeros. São Paulo: Artilber, 2011, 250 p.

ROSSO, Veridiana Vera de; MERCADANTE, Adriana Zerlotti. Dyes in South America. In: BECHTOLD, Thomas; MUSSAK, Rita (Ed.). Handbook of Natural Colorants. John Wiley & Sons, 2009, cap. 5, p. 53-64.

SCOTT, Gerald. Polymers and the environment. Cambridge: The Royal Society of Chemistry, 1999, 132 p.

TRIGUEIRO, André. Mundo Sustentável: abrindo espaço na mídia para um planeta em transformação. São Paulo: Globo, 2005, 302 p.

TYMAN, J. H. P. The Chemistry of Some Natural Colourants. In: Alla-ur-Rahman (Ed.) Studies in Natural Products Chemistry. Elsevier Science B. V., 1998, p. 719-788.

WENDHAUSEN, Paulo A. P.. Análises Térmicas. Universidade Federal de Santa Catarina. Departamento de Engenharia Mecânica. Disciplina: Caracterização de materiais III, 2008.

## Artigos

ALI, N.F; EL-MOHAMEDY, R.S.R. Eco-friendly and protective natural dye from red prickly pear (*Opuntia Lasiacantha* Pfeiffer) plant, Journal of Saudi Chemical Society, 2011, 15, 257–261.

ALI, Shaukat; HUSSAIN, Tanveer; NAWAZ, Rakhshanda. Optimization of alkaline extraction of natural dye from henna leaves and its dyeing on cotton by exhaust method, Journal of Clenar Production, 2009, 17, 61-66.

ÁLVAREZ-CHÁVEZ, Clara Rosalía; EDWARDS, Sally; MOURE-ERASO, Rafael; GEISER, Kenneth. Sustainability of bio-based plastics: general comparative analysis and recommendations for improvement, Journal of Cleaner Production, 2012, 23, 47-56.

BARDI, M. A. G.; ROSA, D. S. Avaliação da biodegradação em solo de poli( $\epsilon$ -caprolactona), acetato de celulose e suas blends, Revista Brasileira de Aplicações de Vácuo, 2007, 26, 1, 43-47.

BHUYAN, Ranjana; SAIKIA, C. N. Isolation of colour components from native dye-bearing plants in northeastern India, Bioresource Technology, 2005, 96, 363–372.

BLOUKAS, J.G.; ARVANITTOYANNIS, I.S.; SIOPI, A.A. Effect of natural colourants and nitrites on colour attributes of frankfurters, Meat Science, 1999, 52, 257-265.

BOGA, Carla; DELVIPO, Camila; BALLARIN, Barbara; MORIGI, Marco; GALLI, Samanta; MICHELETTI, Gabriele. Investigation on the dyeing power of some organic natural compounds for a green approach to hair dyeing, Dyes and Pigments, 2013, 97, 9-18.

BOO, Hee-Ock; HWANG, Sung-Jin; BAE, Chun-Sik; PARKC, Su-Hyun; HEO, Buk-Gu; GORINSTEIN, Shela. Extraction and characterization of some natural plant pigments ,

Industrial Crops and Products 2012, 40, 129–135.

BORGES, M.E.; TEJERA, R.L.; DÍAZ, L.; ESPARZA, P.; IBÁÑEZ, E. Natural dyes extraction from cochineal (*Dactylopius coccus*). New extraction methods, Food Chemistry, 2012, 132, 1855–1860.

BUCCI, D.Z.; TAVARES, L.B.B.; SELL, I. Biodegradation and physical evaluation of PHB packaging, Polymer Testing, 2007, 26, 908-915.

BURKINSHAWA, S.M.; JEONG, D.S. The dyeing of poly(lactic acid) fibres with disperse dyes using ultrasound: Part 1 e Initial studies, Dyes and Pigments, 2012, 92, 1025 – 1030.

CASARIN, Suzan A.; AGNELLI, José A. M.; MALMONGE, Sônia M.; ROSÁRIO, Francisco. Blendas PHB/Copoliésteres biodegradáveis – Biodegradação em solo, Polímeros, 2013, 23, 1, 115-122.

CARASCHI, José Cláudio; RAMOS, Uirá Manzolli; LEÃO, Alcides Lopes. Compósitos biodegradáveis e polihidroxitirato (PHB) reforçado com farinha de madeira: propriedades e degradação, Actas Scientiarum, Maringá, 2002, 24, 6, 1609-1614.

CHANPRATEEP, Suchada. Current trends in biodegradable polyhydroxyalkanoates, Journal of Bioscience and Bioengineering 2010, 110, 6, 621–632.

CHASSAGNEZ, A. Luis M.; CORRÊA, Nádia C. F.; MEIRELES, M. Angela A. Extração de oleoresina de cúrcuma (*Curcuma Longa L*) com CO<sub>2</sub> supercrítico, Ciênc. Tecnol. Aliment., Campinas, 1997, 17, 4.

COELHO, Nadjane S.; ALMEIDA, Yêda M. B.; VINHAS, Glória M. A biodegradabilidade da blenda de Poli( $\beta$ -hidroxitirato-co-valetato)/ Amido Anfótero na presença de microrganismos, Polímeros: Ciência e Tecnologia, 2008, 18, 3, 270-276.

COSTA, Charllyton Luis S. da; CHAVES, Marina H. Extração de pigmentos das sementes de *Bixa Orellana L.*: uma alternativa para disciplinas experimentais de química orgânica, Quim. Nova, 2005, 28, 1, 149-152.

FENG, X.X.; ZHANG, L.L.; CHEN, J.Y.; ZHANG, J.C. New insights into solar UV-protective properties of natural dye, Journal of Cleaner Production, 2007, 15, 366-372.

GE, Xintian; WAN, Zhijian; SONG, Nize; FAN, Aiping; WU, Rongshu. Efficient methods for the extraction and microencapsulation of red pigments from a hybrid rose, Journal of Food Engineering, 2009, 94, 122–128.

ILES, Alastair; MARTIN, Abigail N. Expanding bioplastics production: sustainable business innovation in the chemical industry, Journal of Cleaner Production, 2012, 1-12.

ISHIGAKI, Tomonori; SUGANO, Wataru; NAKANISHI, Akane; TATEDA, Masafumi; IKE, Michihiko; FUJUTA, Masanori. The degradability of biodegradable plastics in aerobic and anaerobic waste landfill model reactors, Chemosphere, 2004, 54, 225-233.

Jendrossek, Dieter; Handrick, René. Microbial Degradation Of Polyhydroxyalkanoates, Annu.

Rev. Microbiol., 2002, 56, 403-432.

KOMBOONCHOO, Sunsanee; BECHTOLD, Thomas. Natural dyeing of wool and hair with indigo carmine (C.I. Natural Blue 2), a renewable resource based blue dye, *Journal of Cleaner Production*, 2009, 17, 1487-1493.

LIN, Pei-Chun; HUANG, Yi-Hsuan. The influence factors on choice behavior regarding green products based on the theory of consumption values, *Journal of Cleaner Production*, 2012, 22, 11-18.

MIRJALILI, Mohammad; NAZARPOOR, Khosro; KARIMI, Longhman. Eco-friendly dyeing of wool using natural dye from weld as co-partner with synthetic dye, *Journal of Cleaner Production*, 2011, 19, 1045-1051.

PRABHU, K. H.; TELI, M. D. Eco-dyeing using *Tamarindus indica* L. seed coat tannin as a natural mordant for textiles with antibacterial activity, *Journal of Saudi Chemical Society*, 2011, 1-9.

PRUSTY, A.K; DAS, Trupti; NAYAK, A.; Das, N. B. Colourimetric analysis and antimicrobial study of natural dyes and dyed silk, *Journal of Cleaner Production*, 2010, 18, 1750-1756.

RITNAMKAM, Siripuk; SAHACHAISAREE, Nopadon. Cosmetic Packaging Design: A Case Study on Gender Distinction, *Social and Behavioral Sciences* 2012, 50, 1018 – 1032.

SANTOS, Diego T.; ALBUQUERQUE, Carolina L. C.; MEIRELES Maria Angela A. Antioxidant dye and pigment extraction using a homemade pressurized solvent extraction system, *Procedia Food Science*, 2011, 1, 1581 – 1588.

ROSA, Derval dos Santos; RODRIGUES, Túlio César; GUEDES, Cristina das Graças Fassina; CALIL, Maria Regina. Effect of thermal aging on the biodegradation of PCL, PHB-V, and their blends with starch in soil compost, *Journal of Applied Polymer Science*, 2003, 89, 3539-3546.

SARON, Clodoaldo; FELISBERTI, Maria Isabel. Ação de colorantes na degradação e estabilização de polímeros, *Quim. Nova*, 2006, 29, 124-128.

SATYANARAYANA, Kestur G.; ARIZAGA, Gregorio G.C.; WYPYCH, Fernando. Biodegradable composites based on lignocellulosic fibers—An overview, *Progress in Polymer Science*, 2009, 34, 982-1021.

SHIRSATH, S.R.; SONAWANE, S.H.; GOGATE, P.R. Intensification of extraction of natural products using ultrasonic irradiations—A review of current status, *Chemical Engineering and Processing*, 2012, 53, 10–23.

SILVA, Geirla Jane Freitas da; CONSTANT, Patrícia Beltrão Lessa; FIGUEIREDO, Raimundo Wilane de; MOURA, Suelane Medeiros. Formulação e estabilidade de corantes de antocianinas extraídas das cascas de jabuticaba (*Myrciaria ssp.*), *Alim. Nutr*, 2010, 21, 429-436.

SINGH, Rajni; JAIN, Astha; PANWAR, Shikha; GUPTA, Deepti; KHARE, S.K.. Antimicrobial activity of some natural dyes, *Dyes and Pigments*, 2005, 66, 99-102.

SIVAKUMAR, V.; ANNA, J. Lakshmi; VIJAYEESWARRI, J.; SWAMINATHAN, G. Ultrasound assisted enhancement in natural dye extraction from beetroot for industrial applications and natural dyeing of leather, *Ultrasonics Sonochemistry*, 2009, 16, 782-789.

TSARENKO, Ylena; FERRARO, Carla; SANDS, Sean; MCLEOD, Colin. Environmentally conscious consumption: The Role of retailers and peers as external influences, *Journal of Retailing and Consumer Services*, 2013, 1-9.

VASCONCELOS, Y. Plástico de açúcar. FAPESP, Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo. *Novos Materiais: Revista Ed. 80 – 10/2002*. Disponível em: <<http://revistapesquisa.fapesp.br/2002/10/01/plastico-de-acucar/>>. Acesso em: 28 de janeiro de 2013.

VERÍSSIMO, Silvagner Adolpho; OLIVEIRA, Edson Leandro de; LADCHUMANANANDASIVAM, Rasiah; AQUINO, Marcos Silva de; ALEXANDRE, Márcio Eliel de Oliveira. Aproveitamento do corante natural (*Bixa orellana*) no tingimento de fibra celulósica, *Tecnol. & Ciên. Agropec.*, 2008, v.2, n.1, 35-39.

VEGGI, Priscilla C.; SANTOS, Diego T.; MEIRELES, M. Angela A. Anthocyanin extraction from Jaboticaba (*Myrciaria cauliflora*) skins by different techniques: economic evaluation, *Procedia Food Science*, 2011, 1 1725 – 1731.

## Dissertações e Teses

BUCCI, Doris Zwicker. Avaliação de embalagens de PHB (poli (ácido 3- hidroxibutírico)) para alimentos. 2003, 166 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Produção) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2003.

CAMPOS, Adriana de. Degradação de blendas poliméricas por microrganismos de solo e de chorume, 2008, 132 f. Tese (Doutorado em Ciências Biológicas) – Universidade Estadual Paulista, Rio Claro, 2008.

DIAS, Maria Regina Álvares Correia. Percepção dos materiais pelos usuários: modelo de avaliação Permatius. 2009, 291 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Gestão do Conhecimento) – Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2009.

MORAES, Maria Flávia Vanucci De. Produção de caracterização da blenda polimérica biodegradável Poli(hidroxibutirato) [PHB]/ Co-poliéster alifático aromático [Ecoflex®] para aplicações em embalagens. 2004, 115 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais (Universidade Federal de Ouro Preto, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais e Universidade do Estado de Minas Gerais), Belo Horizonte, 2004.

MOTTIN, Artur Caron. Produção e Caracterização de Compósito polimérico Poli(hidroxibutirato) (PHB) / Cloisite® 30B com aditivos plastificantes. 2011, 96 f.

Dissertação (Mestrado em Engenharia de Materiais) – Rede Temática em Engenharia de Materiais (Universidade Federal de Ouro Preto, Fundação Centro Tecnológico de Minas Gerais e Universidade do Estado de Minas Gerais), Belo Horizonte, 2011.

SILVA, Pollyanna Ibrahim. Métodos de extração e caracterização de bixina e norbixina em sementes de urucum (*Bixa orellana* L.). Dissertação (Mestrado em Ciência e Tecnologia de Alimentos) - Universidade Federal de Viçosa, Viçosa, 2007.

## Manuais e Boletins Técnicos

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI; Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC; Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE. II Caderno de Tendências – Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos 2010/2011. São Paulo: Printcrom Gráfica e Editora Ltda., nº 2, 2010, 70 p.

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial – ABDI; Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC; Serviço Brasileiro de Apoio às Micro e Pequenas Empresas – SEBRAE. III Caderno de Tendências 2014-2015 – Higiene Pessoal - Perfumaria - Cosméticos. Campo Belo, SP: BB Editora, 2013, 193 p.

Agência Brasileira de Desenvolvimento Industrial - ABDI. Estudos setoriais de inovação: transformados plásticos. Brasília: 2009, 63 p.

AMARAL, Gilmar do; SOUZA, André H. C. Botto e. Guia Ambiental da indústria de transformação e reciclagem de materiais plásticos. São Paulo: CETESB, SINDIPLAST, 2011, 90 p.

Associação Brasileira da Indústria de Higiene Pessoal, Perfumaria e Cosméticos – ABIHPEC. Anuário ABIHPEC 2012. São Paulo: Public Projetos Editoriais, 2012 149 p.

DuPont™. Ti-Pure® da DuPont™ – Polymers, Light and Science. 2007, 20 p. Disponível em: [http://www2.dupont.com/Titanium\\_Technologies/en\\_US/tech\\_info/literature/Plastics/PL\\_B\\_Polymers\\_Light\\_Science.pdf](http://www2.dupont.com/Titanium_Technologies/en_US/tech_info/literature/Plastics/PL_B_Polymers_Light_Science.pdf). Acesso em: 04 de abril de 2013 .

Embaixada do Brasil em Tóquio – Setor de promoção comercial. Estudo de mercado – bioplásticos. Tóquio: 2007, 14 p. Disponível em: < <http://www.brasemb.or.jp/portugues/economy/pdf/Bioplasticos07.pdf>>. Acesso em: 20 ago 2009.

Helman, H. Os bastidores da cor. Cromex, São Paulo: s.d, 29 p.

Instituto Akatu; Instituto Ethos. Pesquisa 2010: Responsabilidade Social das Empresas – Percepção do Consumidor Brasileiro. São Paulo: 2010, 58 p.

Johnson & Johnson. Relatório de sustentabilidade 2008/ 2009. São Paulo: 2009, 82 p.

JURAS, Ilidia da Ascensão Garrido Martins. Plásticos Biodegradáveis. Câmara dos Deputados – Consultoria Legislativa. Brasília: 2013, 11 p.

MaxiQuim. MaxiQuim Market Outlook (MMO) – Biopolímeros. São Paulo: 2012.

Natura Cosméticos. Relatório anual de sustentabilidade 2010. São Paulo: 2011, 254 p.

Plastics Additives & Compounding. Back-to-basics: adding colour to plastics, 2009 4 p.

Plastivida – Instituto sócio-ambiental dos plásticos. Mitos e fatos sobre os plásticos óxi-degradáveis. São Paulo: 2008, 2 p.

PRADELLA, José Geraldo da Cruz. Biopolímeros e Intermediários Químicos. Centro de Gestão e Estudos Estratégicos. Relatório Técnico nº 84 396-205. São Paulo: 2006, 119 p.

Rede Bahia de Televisão. Estudo de Mercado – Marketing Rede Bahia de Televisão: Setor de Cosméticos – O sedutor mercado da vaidade. Salvador: 2007, 6 p.

Shiseido. Annual report 2011. Tokyo: 2011, 106 p.

### **Documentos disponíveis em Meio Eletrônico:**

Biocycle. Disponível em: <<http://www.biocycle.com.br/site.htm>>. Acesso em: 25 fev 2013.

Delta Color. Disponível em: <<http://www.deltacolorbrasil.com/empresa>>. Acesso em: 19 fev 2013.

Espectro Eletromagnético – Ponto de Ouro. Disponível em: <<http://pontodeouro.wordpress.com>>. Acesso em 19 de maio de 2013.

SP Labor. Disponível em: <<http://www.splabor.com.br/>>. Acesso em 19 fev 2013.

Wuppertal Institut für klima, Umwelt, Energie GmbH. Disponível em: <<http://www.wupperinst.org/>>. Acesso em: 23 jan 2013.