



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO PARÁ
INSTITUTO TECNOLÓGICO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA INDUSTRIAL
MESTRADO PROFISSIONAL EM ENGENHARIA INDUSTRIAL**

JOELMA ALVES MIRANDA LOPES

**EMBALAGENS A PARTIR DE CARAPAÇAS DE CARANGUEJO-UÇÁ
(*Ucides cordatus*)**

BELÉM/PA

2020

JOELMA ALVES MIRANDA LOPES

**EMBALAGENS A PARTIR DE CARAPAÇAS DE CARANGUEJO-UÇÁ
(*Ucides cordatus*)**

Dissertação de Mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação Profissional em Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, como requisito final para obtenção do Grau de Mestre em Engenharia Industrial.

Orientadora: Prof. Dra. Carmen Gilda Barroso Tavares Dias.

BELÉM/PA

2020

JOELMA ALVES MIRANDA LOPES

EMBALAGENS A PARTIR DE CARAPAÇAS DE CARANGUEJO-UÇÁ
(*Ucides cordatus*)

Dissertação de mestrado apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Industrial da Universidade Federal do Pará, como parte dos requisitos necessários à obtenção do Título de Mestre em Engenharia Industrial, na área de concentração de matérias e metalurgia.

DATA DA AVALIAÇÃO: ____/____/____

CONCEITO: _____

BANCA EXAMINADORA

Prof.^a Dr^a. Carmem Gilda Barroso Tavares Dias
(Orientadora - PPGEI/ITEC/UFPA)

Prof. Dr. José Maria do Vale Quaresmas
(Membro – PPGEI/ITEC/UFPA)

Prof. Dr^a. Lúcia de Fátima Henriques Lourenço
(Membro - PPEGA/ITEC/UFPA)

BELÉM/PA

2020

De modo que nem o que planta nem o
que rega são alguma coisa, mas
unicamente Deus, que efetua o
crescimento. (I Coríntios 3:7)

AGRADECIMENTOS

Ao Senhor Jesus meu amado salvador e consolador da minha fé, toda honra e glória sem ele me sustentando jamais conseguiria.

À minha família em que sonhou comigo e me incentivaram agarrar este sonho, em especial meu amado esposo Anderson Roberto me apoiando diretamente motivando a seguir sempre em frente e dando-me todo apoio, e meus filhos amados Jéssyca, Atos e Jennifer apoiadores e incentivadores aos quais sempre quero ser exemplo.

Minha querida mãe Antônia que abriu as portas da sua casa para me receber e me apoiar em tudo, minha referência e exemplo de vida.

Aos meus irmãos amados, Marcia, Andréia, Flávia e Flávio pelas orações e se alegrarem com minha vitória. À Profa. Carmen Dias pela orientação e pela confiança em aceitar me orientar.

Ao programa de pós-graduação de Engenharia de Industrial, em especial ao prof. José Quaresma sempre acreditou nesse programa e não tem medido esforços para que se torne cada vez melhor.

A todos os amigos feitos em pouco tempo de caminhada que fizeram grande diferença, deixando a saudade de casa mais leve, muito obrigada.

Aos colegas de laboratório que me auxiliaram nesse novo universo, grata a todos que não mediram esforços para colaborar com minha pesquisa.

RESUMO

A fim de proteger de agentes externos, alterações, contaminações e adulterações a indústria vem buscando soluções de novas matérias para embalagens secundárias, como materiais que tenham indicadores equilibrados e sustentáveis aos requisitos específicos de segurança. O caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*) é um crustáceo de grandes dimensões que vive nos manguezais e é uma importante fonte de sustentabilidade das populações litorâneas. Gerador de muitos resíduos, fora do seu ambiente natural, sua degradação torna-se um problema ambiental, levando a grandes dificuldades de absorção pelo ecossistema. Estudos realizados sobre os seus resíduos têm apresentado o seu grande valor biotecnológico em todo mundo, deste, monitorado por FTIR e DRX, foi regenerado cristais em pó compostos de lamelas de quitina- α com calcita (CaCO_3) na superfície e dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) no núcleo usando tratamento químico com HCl, NaOH e NaClO seguido de tratamento térmico a 115°C em movimento biaxial de 10rpm e 15rpm por 30 minutos. Em mesmas condições de tratamento químico e tratamento térmico por 60 minutos foi obtido pó compostos de cristais de quitina- α com calcita e dolomita na superfície, esse novo material com dolomita é promissor para tratamento superficial de materiais sujeitos a abrasão. Sendo assim, esse trabalho objetivou utilizar particulados desproteinizados de caranguejo-uçá e Poli(acetato de vinila) com como matéria-prima para fabricação de embalagens. O módulo de elasticidade do material confeccionada com particulados de maior granulometria (0,4mm) foi de 10Gpa e material confeccionada com granulometria fina(0,07mm) após dobramento apresentou recuperação elástica de até 83%. Mapeamento MEV/EDS de amostras fraturadas confirmaram a presença de calcita, dolomita e hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) em pontos distantes.

Palavras-chave: Crustáceos. Manguezais. Biotecnologia. PVA. Ciclo Produtivo. Propriedade Mecânica.

ABSTRACT

In order to protect from external agents, alterations, contamination and adulterations, the industry has been seeking solutions for new materials for secondary packaging, such as materials that have balanced and sustainable indicators to the specific safety requirements. The “uçá” crab (*Ucides cordatus*) is a large crustacean that lives in mangroves and is an important source of sustainability for coastal populations. Generator of many residues, outside its natural environment, its degradation becomes an environmental problem, leading to great difficulties of absorption by the ecosystem. Studies carried out on its residues have shown its great biotechnological value worldwide, since this, monitored by FTIR and XRD, powder crystals composed of chitin-lam lamellae were regenerated with calcite (CaCO_3) on the surface and dolomite ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) in the core using chemical treatment with HCl, NaOH and NaClO followed by heat treatment at 115°C in a biaxial motion of 10rpm and 15rpm for 30 minutes. In the same conditions of chemical treatment and heat treatment for 60 minutes, crystalline powder was obtained of chitin-□ with calcite and dolomite on the surface, this new material with dolomite is promising for surface treatment of materials subject to abrasion. This work aimed to use deproteinized particles of “uçá” crab and Poli(vinyl acetate) as raw material for packaging manufacture. The material's elasticity module made with particulates of larger particle size (0.4mm) was 10Gpa and mat material made with fine granulometry (0.07mm) after folding showed an elastic recovery of up to 83%. SEM / EDS mapping of fractured samples confirmed the presence of calcite, dolomite and hydroxyapatite ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) at distant points.

Keywords: Crustaceans. Mangroves. Biotechnology. PVA. Productive Cycle. Mechanical Property.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1	Carapaças após secagem 29
Figura 2	Granulometrias obtidas 29
Figura 3	Espectros de FTIR de (a) Caranguejo Uçá; Quitina/Carbonato de cálcio tratados termicamente por (b) 30min e por (c) 60 min. 32
Figura 4	Difratogramas (DRX) de carapaças de Caranguejo Uçá <i>in natura</i> ; após tratamento ácido e básico; após tratamento ácido e básico e desproteíntização; após tamboreamento por 30min e após tamboreamento por 60min 33
Figura 5	Pasta após mistura 34
Figura 6	Pasta após moldagem 34
Figura 7	Fluxograma de todo o processo 35
Figura 8	Embalagens de A/PVA: cilíndrica vista de topo (a); cilíndrica vista de face (b); porta ovos (c); caixa dupla pequena (d) 36
Figura 9	Peças para compor embalagem de B/PVA: discos (e) e pinos (f) 33
Figura 10	Discos para compor Embalagens de C/PVA (g) 37
Figura 11	Embalagens de D/PVA: caixa com tampa (h) 37
Figura 12	Embalagens de C/PVA: porta ovos (i) e bandeja (j) 38
Figura 13	Embalagens de C/PVA: porta frutas (k) e caixa (l) 38
Figura 14	Ensaio de flexão (a); corpos de prova fraturados (A/PVA) (b); curvas de tensão-deformação (c); fissura de prova que deformou 0,9mm e suportou tensão de escoamento de 15M9a (d); fissura de corpo de prova que deformou 0,9mm e suportou tensão de escoamento de 23Mpa (e); fratura de corpo de prova que deformou 0,6mm e suportou tensão de escoamento de 15 Mpa (f) 40
Figura 15	Ensaio de dobramento: corpos de prova (a), corpo de prova posicionado para início de ensaio (b), corpo de prova em momento final de ensaio (c) 41
Figura 16	Corpo de prova (D/PVA) após o ensaio, mostrando a inclinação máxima do material (a) e os corpos de prova voltando ao estado original (b) 42
Figura 17	Diagramas individuais de carga-deformação sob dobramento D/PVA (a, b, c, d e f) 43
Figura 18	Imagens de fraturas de D/PVA obtidas em estereoscópio 44

Figura 19	MEV de interface matriz/carga de amostra A/PVA após ensaio de flexão 45
Figura 20	MEV de particulados, destacadas da matriz em amostra A/PVA após ensaio de flexão 46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1	– Mesh e proporções de particulados.....	29
-----------------	--	----

LISTA DE ABREVIATURAS

U. cordatus *Ucides cordatus*

LISTA DE SIGLAS

ACV	Avaliação do Ciclo de Vida
APPs	Áreas de Prevenção Permanente
DRX	Difratômetro de Raios-X
EDS	Espectro de Energia Dispersiva
FTIR	Infravermelho com Transformador de Fourier
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
PVA	Poli(acetato de vinila)
PVA	Poli(álcool vinílico)
SMF	Fermentação Submersa
TPS	Amido Termoplástico
UFPA	Universidade Federal do Pará

LISTA DE SÍMBOLOS

$(\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2)$	Fosfato de Cálcio
C	Carbono
Ca	Cálcio
CaCO_3	Carbonato de Cálcio
CH_4	Metano
cm	centímetro
g	grama
h	hora
km^2	quilômetro quadrado
mA	miliampere
Mg	Magnésio
mL	mililitro
mm	milímetro
NaClO	Hipoclorito de Sódio
n°	número
O	Oxigênio
°C	graus Celsius
P	Fósforo
pH	Potencial Hidrogeniônico

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	13
1.1 Objetivos.....	14
1.1.1 Objetivo Geral.....	14
1.1.2 Objetivos Específicos.....	14
2 REFERENCIAL TEÓRICO.....	15
2.1 Caranguejo-Uçá.....	15
2.2 Carbonato de Cálcio.....	17
2.3 Quitina.....	19
2.4 Embalagens.....	20
2.5 Poli(acetato de vinila) (PVAc, PVA).....	23
2.6 Economia Circular.....	24
3 MATERIAIS E MÉTODO.....	25
3.1 Limpeza, secagem e moagem de carapaças.....	26
3.2 Regeneração de carbonato de Cálcio e Quitina.....	26
3.3 Espectroscopia no Infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	27
3.4 Difração de Raios-X (DRX).....	27
3.5 Obtenção de Embalagens.....	27
3.6 Propriedades Mecânicas.....	27
3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	28
4 RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	28
4.1 Limpeza, secagem e moagem de carapaças.....	28
4.2 Regeneração de Carbonato de Cálcio e Quitina.....	30
4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR).....	31
4.4 Difração de Raios-X (DRX).....	32
4.5 Obtenção de Embalagens.....	33
4.6 Propriedades Mecânicas.....	39
4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	43
5 CONCLUSÕES.....	47

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS.....	48
REFERÊNCIAS.....	49

1 INTRODUÇÃO

A demanda por produtos e embalagens com maior funcionalidade, incluindo conveniência, portabilidade ou mesmo eficiência no uso e consumo dos produtos, não esmaece num momento de retração econômica, fazendo com que a indústria nacional continue focando em novos desenvolvimentos para atender o mercado (BRIASSOULIS e GIANNOULIS, 2018); e ao mesmo tempo, buscar aplicar novos recursos tecnológicos para agregar competitividade ao processo produtivo e oferecer produtos mais acessíveis (FELBA, 2017).

A organização de empresas para a reutilização de resíduos é uma tendência que vem surgindo com o objetivo de aumentar a transformação de resíduos pouco aproveitáveis em produtos ou em matéria-prima que retorna ao ciclo industrial; evitando assim, o descarte de um material que tenha um imenso potencial biotecnológico. Para isso, estão sendo realizadas pesquisas utilizando tecnologia de ponta e o desenvolvimento de soluções para resíduos não convencionais (OLIVEIRA; FRANÇA; RANGEL, 2018).

Dentro dessa perspectiva o material de embalagem biodegradável é uma necessidade urgente na vida sustentável. Além disso, a própria natureza é constituída por uma diversidade de compostos, permitindo um corte considerável no consumo de material sintético, que reduziriam diretamente o consumo de recursos não renováveis, utilizados na produção de embalagem. Medida que promoveria a diminuição de gastos de recursos convencionais e buscaria ganhos em termos de energia, economia e emissões gases poluentes (MASILAMANI et al., 2017).

A embalagem é essencial para a proteção dos produtos durante a sua etapa de distribuição, armazenamento, comercialização, manuseio e consumo. Aproximadamente 99% dos plásticos produzidos hoje são baseados em petróleo, e a indústria de embalagens por si só consome mais de 38% desses plásticos. Polímeros renováveis podem ser uma excelente alternativa como plásticos renováveis na rota para embalagens verdes. Diferentes classes de polímeros têm seu potencial uso como materiais de embalagem, estudos vêm sendo realizados para demonstrar suas potencialidades como alternativa de embalagem sustentável de fontes renováveis (RABNAWAZ et al., 2017).

A embalagem vem evoluindo com o desenvolvimento das empresas e de produtos e principalmente frente aos mecanismos de distribuição e necessidades dos consumidores. Tendências no surgimento de embalagens biodegradáveis com melhor

qualidade e segurança estão resultando em pesquisas e desenvolvimento para aprimorar técnicas para produção de embalagens (MAJID et al., 2016).

Sistemas de empacotamento de alimentos são reconhecidos mundialmente como tendo a principal função de conter e proteger alimentos durante a vida de prateleira. No entanto, para executar esta e outras funções relacionadas, um pacote gera vários impactos ambientais em todo o ciclo de vida. Devem ser projetados levando em conta não só questões como custo, segurança de alimentos em prateleira, bem como facilidade de uso, mas também sustentabilidade ambiental. Este último deve ser abordado e melhorado para contribuir, por sua vez, para o aprimoramento da qualidade e funcionalidade de sistemas de embalagens mais limpas, favorecendo assim sua aceitação e demanda na escala de mercado global (INGRAO; GIGLI; SIRACUSA, 2017).

A transformação de diferentes resíduos tem se tornado uma solução para gerar materiais. O descarte inadequado de resíduos de atividades pesqueiras causa diversos impactos ambientais, a destacar os sólidos provenientes do beneficiamento do caranguejo-uçá (*Ucides cordatus*).

1.1 OBJETIVOS

1.1.1 Objetivo Geral

Utilizar a carapaça do caranguejo-uçá como matéria-prima para a criação de embalagens biodegradáveis, buscando a inclusão desse resíduo ao ciclo produtivo.

1.1.2 Objetivos Específicos

- Reverter o destino da carapaça do caranguejo-uçá de resíduo à matéria-prima;
- Desenvolver embalagens biodegradáveis funcionais a partir da casca do caranguejo-uçá;
- Analisar a morfologia e os constituintes das carapaças;
- Propor um destino sustentável para esse resíduo, bem como uma forma de incrementar a atividade econômica advinda do uso do crustáceo.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Caranguejo-Uçá

Os manguezais são ecossistemas costeiros de transição entre o ambiente marinho e o terrestre que apresentam uma vegetação inconfundível, sendo a principal fonte de matéria orgânica para os sistemas costeiros adjacentes; além de ser um dos ecossistemas mais ricos em carbono do mundo (ROSENTRETER et al., 2018).

De acordo com o Código Florestal Brasileiro, estabelecido pela Lei nº12.651, de 25 de maio de 2012 (Brasil, 2012), os manguezais são considerados Áreas de Preservação Permanente (APPs), apresentando relevância ecológica sobre o ciclo de vida de várias espécies de moluscos, crustáceos e peixes. É um ambiente de alta produtividade, com grande importância na ciclagem de nutrientes.

O Brasil tem 1,4 milhões de hectares de manguezal, sendo que no norte do país constitui-se o maior cinturão de manguezais do mundo, com cerca de 7.591,09km² de área contínua desse ecossistema, sendo que 2.176,78km² encontram-se no Pará. Quanto aos manguezais situados no estado do Pará, um dos usos sociais de maior expressão, é o extrativismo de caranguejos (BRASIL, 2014).

Ucides cordatus (Linnaeus, 1763), conhecido popularmente como caranguejo-uçá ou caranguejo verdadeiro (PINHEIRO et al., 2016) é, conforme Souza (2016), um crustáceo semiterrestre presente em manguezais e com distribuição na região Atlântico Ocidental, e que fazem parte da família Ocypodidae.

Pinheiro et al. (2016) expõem que os caranguejos-uçá possuem uma expressiva importância econômica nas áreas em que estão presentes, devido ao fato de serem um importante recurso pesqueiro para as populações ribeirinhas, especialmente nas regiões norte e nordeste do Brasil, o que é exposto por Britto et al. (2018) ao afirmar que o caranguejo-uçá é uma das principais fontes de emprego e renda litorânea no país; e por sua importância ecológica na reciclagem de nutrientes e revolvimento do solo.

De acordo com Côrtes (2019), 46 toneladas de caranguejo-uçá são produzidas anualmente pelo estado do Rio de Janeiro, sendo a extração do caranguejo realizada através dos métodos de 'braceamento', 'redinha' e 'mão'; sendo a primeira técnica a única permitida pela Portaria nº52/2003. Britto et al. (2018) colocam que o caranguejo-uçá é essencial para o equilíbrio ecológico do manguezal.

De acordo com Pinheiro et al. (2016) a razão do *U. cordatus* ser uma espécie-chave nesse ecossistema é a sua abundância e elevada biomassa, por exemplo, a sua função na ciclagem de nutrientes e na estrutura trófica destes ecossistemas.

Diferentes populações de caranguejos apresentam distribuição genética homogênea ao longo da costa brasileira, com altas taxas de migração e com diferenças significativas (BRITTO et al., 2018).

Em um estudo realizado por Pinheiro, Souza e Borba (2015) observou-se que o rendimento da carne dos caranguejos-uçá machos era maior do que o das fêmeas, sendo 25,4% e 21,1%, respectivamente. Essa diferença ocorre devido ao peso dos quelípodos, que é maior nos machos, embora ambos os sexos possuam estruturas muito similares.

Grunenfelder, Herrera e Kisailus (2014) expõem que por mais de milhões de anos, o exoesqueleto do crustáceo evoluiu para uma rígida, resistente e complexa cutícula que é utilizada para suporte estrutural, mobilidade, proteção de órgãos vitais e defesa contra predadores. Essa cutícula é caracterizada por uma estrutura fibrosa de quitina disposto hierarquicamente, predominantemente mineralizado por carbonato de cálcio (CaCO_3) e/ou fosfato de cálcio ($\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$).

O CaCO_3 é, conforme Sulpis et al. (2017), uma substância mineral promissora em utilização, sendo de grande importância para potencializar o uso biotecnológico em diversas áreas, dentre as quais se destaca a indústria de biomateriais.

You et al. (2017) expõem que as carapaças de caranguejo são fontes ricas em quitina. O uso de seus resíduos tem se tornado uma matéria-prima de grande valor tecnológico.

O processo biotecnológico oferece uma oportunidade para preservar as qualidades excepcionais da quitina e seus derivados (PHILIBERT; LEE; FABIEN, 2016).

A recuperação microbiana de resíduos para fermentação via submersa (SMF) de processamento crustáceo, gera o crescimento bacteriano e a produção de enzimas, o que suscita abordagem rentável e promissora ao abrir caminho para a produção industrial de compostos valiosos na produção industrial de quitina (CHEBA; ZAGHLOUL; EL-MADHY, 2018).

De acordo com Ribeiro e Fernandes (2018), o aproveitamento de resíduos sólidos do caranguejo-uçá é uma alternativa de renda e uso sustentável, além de ser uma forma de diminuir os efeitos negativos gerados à comunidade e ao ambiente

devido às zonas de descarte, além de ser um incremento da cadeia produtiva do caranguejo-uçá, através de desdobramentos como a geração de novos subprodutos.

2.2 Carbonato de Cálcio

As conchas, cabeças e caudas representam cerca de 50% a 70% dos crustáceos e geralmente são descartadas sem processamento adicional que representa um sério risco ambiental (ÖZOGUL et al., 2018). As cascas de crustáceos são rígidas e compreendem principalmente carbonato de cálcio (CaCO_3), quitina e proteína. Estes principais minerais variam de acordo com a espécie. A presença de CaCO_3 incorporado em quitina em cada exoesqueleto é responsável pela rigidez e estabilidade térmica (GBENEBOR et. al., 2016).

Mao et al. (2016) expõem que há discussões em larga escala sobre a utilização de resíduos de frutos do mar, em prol de um desenvolvimento sustentável do meio ambiente e da economia. De acordo com estudos de Nguyen et al. (2017), encontrar usos alternativos para este material de resíduo pode resultar em processos mais ecológicos e, em última instância, resultar em uma vantagem econômica. No estágio atual, a questão mais importante são as inovações tecnológicas no fracionamento dos componentes da carapaça e a transformação desses componentes, principalmente quitina e seus derivados, em produtos de alto valor (CHEN; YANG; YAN, 2016).

A extração de compostos valiosos não poderia apenas minimizar o impacto dos resíduos no meio ambiente, mas também fornecem produtos de valor agregado que também seriam socialmente benéficos (ÖZOGUL et al., 2018). Esses compostos extraídos mostram potencial para serem usados como tratamento de água, agricultura, alimentos, cosméticos, produtos farmacêuticos e biomedicina (NGUYEN et al., 2017)

Os subprodutos crustáceos subutilizados foram identificados como um importante recurso natural fonte de proteína, quitina e carotenóides (principalmente astaxantina). A extração de compostos valiosos não poderia apenas minimizar o impacto dos resíduos no meio ambiente, mas também fornecem produtos de valor agregado que também seriam socialmente benéficos. (ÖZOGUL et al., 2018).

Os resíduos das cascas dos crustáceos são considerados uma fonte de produtos químicos úteis para muitas aplicações comerciais. A biorrefinaria da carapaça do caranguejo ainda está em um estado inicial de desenvolvimento, todavia,

possui o potencial de abrir um novo mercado lucrativo com aplicações diversificadas (CHEN; YANG; YAN, 2016).

Conforme Dai et al. (2017), as carapaças de caranguejo são ricas em cálcio e estudos demonstraram seu potencial como biocarvão, que é a matéria orgânica na ausência de oxigênio e, o produto resultante, rico em carbono. O biocarvão produzido da casca do caranguejo é o produto sólido da pirólise da biomassa, que mostrou sua versatilidade para recuperação do fósforo em águas residuais.

Diaz-Rodrigues et al. (2018), ao desenvolverem hidrogéis de alginato mineralizado usando partículas biominerais de carbono de cálcio marinho em tecido ósseo, a fim de aplicá-los na engenharia, concluíram que propriedades mecânicas e as respostas celulares desses sistemas podem ser adaptadas de modo a alterar o tipo de alginato, a fonte natural selecionada para obter o mineral produzido biologicamente e a concentração de micropartículas na rede. Também afirmaram que a presença de carbonato de cálcio na matriz de alginato pode otimizar a estabilidade a longo prazo dos hidrogéis.

No trabalho de Gbenebor et al. (2016), os autores avaliaram a interferência do carbonato de cálcio na poliamida 12 nas propriedades de fusão, formabilidade e cristalização ao moldar compósitos a partir do CaCO_3 no enchimento com diferentes distribuições de tamanho de partícula de carga. Tal estudo demonstrou que as propriedades térmicas exibem dependência da quantidade de carga adicionada e do tamanho de partícula daquela. As propriedades de fusão do composto são altamente dependentes do tamanho das partículas e do volume da carga. Com a adição de partículas de preenchimento submicrômetro, o efeito no ponto de cristalização pode ser aumentado acentuadamente.

O carbonato de cálcio das carapaças é um biocondutor atraente para ser usado em combinação com matrizes epóxi ecológicas, levando a materiais de alto conteúdo renovável. A alta estabilidade térmica e a ampla disponibilidade de conchas o tornam um material de enchimento ideal para reduzir os custos de material e também aumentar as propriedades mecânicas e térmicas. (FOMBUENA et al., 2014). Tang et al. (2017), por sua vez, analisaram que o pó da casca dos crustáceos resulta em um revestimento com uma maior propriedade de isolamento térmica.

Por fim, Mao et al. (2016) afirmam que um bioprocesso simples, rápido, eficaz, limpo, econômico e controlável para utilização abrangente de resíduos de crustáceos precisa ser mais investigado.

2.3 Quitina

Rodrigues et al. (2020) expõem que ao se trabalhar com exoesqueletos de crustáceos, se lida com algo sem valor econômico no mercado, todavia, após submeter esse exoesqueleto a processos como limpeza das partes, desmineralização, desproteínação e despigmentação, pode-se obter um material chamado quitina.

As carapaças de caranguejo são fontes ricas em quitina marinha (YOU et al., 2017). A quitina está prontamente disponível, pois é o segundo polissacarídeo mais abundante depois da celulose. Há um grande interesse por esses polissacarídeos, devido às suas atraentes propriedades de biodegradabilidade, biocompatibilidade e não toxicidade (HAMED; ÖZOGUL; REGENSTEIN, 2016). A utilização de seus resíduos a torna uma matéria-prima de baixo custo, sendo o principal polissacarídeo contendo nitrogênio na natureza (YOU et al., 2017).

Hamed, Özogul e Regenstein (2016) afirmam que por ser facilmente encontrada em frutos do mar, a quitina tornou-se uma alternativa de alto valor econômico, embora os resíduos de conchas de crustáceos ainda são subutilizados e seu uso precisa ser mais explorado, assim como é necessário maior estímulo às empresas e indústria na adesão de sua aplicação. De acordo com Rodrigues et al. (2020) a quitina pode, através do processo de desacetilação, ser convertida em quitosana, que é benéfica em relação à economia e ao meio ambiente.

Quitina, quitosana e seus derivados têm sido considerados biopolímeros úteis por causa de seus usos potenciais. Pesquisas e desenvolvimento nessa área têm direcionado esses usos tanto na área industrial quanto na laboratorial (KHAN et al., 2017). O interesse no biopolímero de quitina e seus derivados de resíduos de processamento marinho (resíduos de crustáceos) por desacetilação química continua a crescer constantemente, devido às suas qualidades excepcionais (PHILIBERT; LEE; FABIEN, 2016).

Hamed, Özogul e Regenstein (2016) expõem que, sendo assim, a quitina e seus derivados podem ser usados em diversas aplicações industriais, aplicações em biomedicina, produtos farmacêuticos, agricultura, alimentos, cosméticos, têxteis e imobilização de enzimas; além de apresentar benefícios à saúde, como antimicrobianos, efeitos antioxidantes e anti-inflamatórios.

A potencialidade da quitina e de seus derivados tem aplicações biomédicas, é a miríade de uso de materiais para quimioterapia que incluem tratamento contra o câncer e sistema de administração de fármacos, tendo aplicações potenciais em rim artificial, osso, fígado, tendão, vasos sanguíneos, anticoagulação sanguínea, nervo e tratamento de queimaduras. Todas essas explorações indicam que produtos biomédicos baseados em quitina serão milagres do mercado mundial no futuro próximo (ISLAM; BHUIYAN; ISLAM, 2016).

De acordo com Abidin et al. (2017), a quitina, quando sujeita a tratamentos adjuntos (micro-ondas, ultrasonificação, explosão de vapor e irradiação gama), tem sua estrutura original alterada, além de aperfeiçoar a taxa de hidrólise e a funcionalidade do produto. Relatam ainda que os oligômeros de quitina possuem potencial para aplicação em produtos comercializados, especialmente como antimicrobianos.

Em vista de suas propriedades, juntamente com seu perfil de toxicidade, ela também é considerada um excipiente interessante para o presente e o futuro em aplicações em engenharia de tecidos, curativos e diagnóstico e tratamento de câncer (SRINIVASAN; VELAYUTHAM; RAVICHANDRAN, 2018).

A quitina é um biopolímero com propriedades fisiológicas e função biológica dependentes de sua massa molecular, comprimento da cadeia e derivado químico. Esse componente pode ser usado para proteção, visto que insetos com escudo de quitina suportam muita radiação. Todavia, é preciso mais estudos para determinar a influência desses produtos no corpo humano e como podem ser mais explorados na produção de biomateriais (KHAN et al., 2017).

Nas últimas décadas, um considerável interesse e atenção foram focados na quitina, atraindo um maior olhar na área científica e industrial em todo o mundo (ISLAM; BHUIYAN; ISLAM, 2016).

2.4 Embalagens

A compreensão sobre o processamento de materiais vem sofrendo grandes mudanças, pois cada vez mais exige-se não só o conhecimento para sua obtenção, mas todo seu ciclo de utilização.

Ter conhecimento multidisciplinar para desenvolver um sistema sustentável de materiais que seja relevante e importante para a econômica, sendo um modelo capaz de vincular atividades econômicas aos fluxos de diferentes materiais e calcular a

relevância econômica ou produtividade de recursos para materiais específicos, levando em conta informações ambientais e seus impactos na geração de resíduos e do consumo de recursos (CHEN et al., 2017).

O uso de sistemas de pensamento e integração de práticas de remediação sustentável cria uma oportunidade para visualizar a seleção de tecnologia através de uma lente diferente e potencialmente ver oportunidades para melhorar as tecnologias o uso de materiais de resíduos, materiais não refinados e energia renovável e os potenciais benefícios de sustentabilidade (FAVARA; GAMLIN, 2017).

Segundo Swain (2017), os bionanocompósitos de amido são sintetizados com água solvente, caracterizando-se como técnica verde de menor custo. Sua estabilidade é melhorada quando comparada ao amido virgem com o aumento da carga de nano CaCO_3 e ocorre maior resistência à tração, o que pode facilitar a aplicação em produção de embalagens, visto que a redução considerável de permeabilidade.

As embalagens desempenham um papel importante na preservação e proteção de produtos, e é uma questão de preocupação em todo o mundo. Muitas preocupações ambientais estão nas embalagens, e a avaliação do ciclo de vida (ACV) é considerada a ferramenta mais completa e para avaliar os perfis ambientais. A indústrias de alimentos e bebidas lideram o desenvolvimento deste tema. Pesquisas mostram que reciclagem e materiais alternativos desempenham um papel importante no presente e no futuro da ACV das embalagens. O Brasil é o país em desenvolvimento mais proeminente neste campo, apresentando-se entre os principais contribuintes para o tema globalmente (BARROS et al. 2019).

Embora a sustentabilidade ambiental seja claramente importante, a prática comercial atual parece valorizá-la principalmente em termos de seu antigo paradigma, com ênfase no lucro econômico, reconhecendo a oportunidade apresentada por ela em termos de vantagem competitiva (HUGHES; SEMEIJN; CANIËLS, 2017).

A embalagem sustentável, portanto, deve ser eficiente e eficaz, com o objetivo de minimizar os materiais, a energia e o esgotamento de recursos, ou seja, deve maximizar o seu papel positivo de proteção em relação aos alimentos. Os desenvolvimentos em embalagens ativas contribuem significativamente para ampliar as ferramentas disponíveis para a extensão da vida útil. A otimização de sistemas de

embalagens, com o objetivo de reduzir a espessura e o peso dos pacotes, também mostra margens amplas para melhorias de produção (LICCIARDELLO, 2017).

Os plásticos são uma parte indispensável do dia a dia. As implicações ambientais desses plásticos não biodegradáveis em aterros e suscitam grandes preocupações. O uso de plásticos biodegradáveis é a melhor alternativa, pois eles são amigáveis com o meio ambiente, com grande potencial de reciclagem e podem ser produzidos usando recursos renováveis. Os resíduos têm se apresentado como uma alternativa para substituição dos convencionas como a produção sustentável de bioplásticos através da reciclagem de metano (CH₄) de aterro sanitário (CHIDAMBARAMPADMAVATHY; KARTHIKEYAN; HEIMANN et al., 2016).

Na área alimentar os sistemas ativos são a direção ao futuro para o desenvolvimento de embalagens de alimentos, e seu sucesso comercial é bastante esperado nos próximos anos. Resultados tecnológicos constantemente melhorados de sua produção e do conhecimento sobre seus mecanismos de funcionamento e a eficácia de sua operação para garantir a segurança alimentar (WYRWA; BARSKA, 2017).

Foram realizados estudos com casca de caranguejo suplementado em diferentes concentrações com a matriz de película de quitosana, visando o desenvolvimento de filmes bioativos compostos com melhores critérios físico-químicos e biológicos (antimicrobiana e antioxidante). Dados revelaram a possível preparação de embalagens ativas a base de misturas de extratos de quitosana e carotenoproteínas. Houve notável realce em diversas propriedades, incluindo estabilidade térmica, hidrofobicidade e barreira fotoelétrica, além de efeito antimicrobiano potencializado dos filmes compósitos. Seus bons valores mecânicos, nos filmes de extrato de quitosana-carotenoproteínas na tecnologia de embalagens de alimentos (HAMDI et. al. 2018).

Os polissacarídeos representam potenciais matérias-primas valiosas para a próxima geração de plásticos avançados e ecológicos. O amido termoplástico (TPS) é processado usando tecnologia de plástico convencional, como fundição, extrusão e moldagem. Dados mostram que a mistura de amido com outros polissacarídeos naturais é um caminho notável para melhorar a funcionalidade dos sistemas de bioplásticos de polissacarídeos totalmente naturais (SAGNELLI et al. 2017).

No futuro, novos tipos de polímeros e aditivos entrarão no ciclo de produção devido a inovações tecnológicas. O desafio será que a sociedade decida sobre os

novos materiais: a ênfase será nos plásticos biodegradáveis e direção preferida dependerá da aplicação. Do ponto de vista da sustentabilidade, os polímeros baseados em bióto são, de preferência, tão longos quanto os impactos societários e ambientais da produção de matéria-prima são minimizados (LAMBERT; WAGNER, 2017).

2.5 Poli(acetato de vinila) (PVAc, PVA)

O *Polyvinyl Acetate* (PVA) (inglês), Poli(acetato de vinila) (PVAc) (português brasileiro ou Acetato de Polivinilo (português europeu), é uma resina sintética popularmente conhecida pela sigla PVA, preparada pela polimerização do acetato de vinila. O acetato de vinila é preparado a partir de etileno por reação com oxigênio e ácido acético sobre um catalisador de paládio. Sob a ação dos iniciadores de radicais livres, os monómeros de acetato de vinilo (moléculas de unidade única) podem ser ligados em polímeros longos e ramificados (moléculas grandes e de unidades múltiplas), nas quais a estrutura do acetato de vinilo. (LIU; SAKURAI, 2018).

Em experimento com resíduos de conchas, Xie et al. (2019) sugerem que uma tecnologia baseada nesse biocompósito suscitaria o uso de pó de casca de forma simples, limpa e eficiente em uma nova área de aplicação ao poli(álcool vinílico) PVA. Os autores testaram o cisalhamento em estado sólido na estrutura e propriedades do composto de poli (álcool vinílico) com pó de casca preparado por processamento térmico e obtiveram a pulverização ultrafina e a ativação dos grupos polares dos pós de casca, o que melhorou a adesão interfacial ao PVA e promoveu sua dispersão, além de preencher o conteúdo na matriz PVA.

Biocompósitos com novas características foram desenvolvidos com uma nova abordagem para sintetizar biodegradáveis baseados em poli(álcool vinílico) PVA e palha de trigo assistido com celulose bacteriana a tecnologia desenvolvida permite reutilizar / revalorizar os materiais à base de lignocelulose que melhora considerável a morfologia, características mecânicas e de molhabilidade foi registrada nos biocompósitos (ASGHER; AHMAD; IQBAL 2017).

Sua utilização se dá também por ser um polímero comercial de baixo custo, e que pode ser utilizado de forma direta através do método de mistura de solução simples, sem necessidade de rotas sintéticas complexas. Apresenta-se em termos mecânicos com baixa resistência e módulo inerentes exibindo comportamento de memória de forma inadequada. Portanto, as nano-plaquetas de grafeno rígido foram

incorporadas na matriz Poli(acetato de vinila para melhorar suas propriedades termomecânicas (JULINOVÁ et al., 2017).

O PVAc possui uma baixa T_g (Temperatura de transição vítrea) em comparação com outros materiais populares. Uma das aplicações famosas do PVAc é a goma de mascar, que é bastante dura no começo, mas se torna uma borracha macia durante a mastigação por causa do cruzamento da T_g . (LIU; SAKURAI, 2018)

A notável melhoria nas propriedades da memória de forma dos nanocompositos foi correlacionada com uma grande energia de deformação elástica armazenada, proporcionando uma força motriz, alta para recuperação de forma rápida e quase completa. Além disso, a taxa de transferência de calor melhorada na presença de rede de grafeno também pode ser responsável pela atuação térmica de alta velocidade dos nanocompósitos desenvolvidos (BABAAHMADI et al., 2017).

2.6 Economia Circular

A economia circular é a ciência que se preocupa em desenvolver de maneira sustentável o ciclo e a eficiência na criação de produtos e reaproveitando resíduos sólidos, gerando ciclo produtivo (MILLAR; MCLAUGHLIN; BÖRGER, 2019); acena para um promissor desenvolvimento tecnológico, inovação e ganhos de competitividade, através da inovação contemporânea visa melhorar o uso de recursos e reduzir a dependência de produtos do sistema econômico. Ao reutilizar materiais existentes, as empresas podem evitar os problemas de custos de aquisição de matérias-primas (AMARAL et al., 2018).

A implementação do ciclo produtivo é um passo fundamental para criar uma maior e mais sustentável futuro para um melhor uso de recursos. Resíduos e, em particular, os resíduos sólidos representam uma área inexplorada fonte de carbono (e hidrogênio) para produzir uma grande variedade de produtos (IAQUANIELLO et. al., 2018).

Resíduos como é o caso dos lignocelulósicos são os insumos baratos explorados como recursos renováveis, em substituição aos recursos fósseis. Devido ao seu baixo custo e grande disponibilidade mundial. Podem ser obtidos através da modernização biotecnológica, diminui o volume de resíduos através da sua reutilização e reciclagem, desempenhando processos, com particular atenção à

viabilidade econômica, bem como ao impacto ambiental (INGRAO; GIGLI; SIRACUSA, 2017).

O sistema da economia circular representa a geração de oportunidades nas cadeias produtivas. Isso é para garantir que o desenvolvimento de produtos pode se ajustar aos ciclos naturais, buscando a minimização das externalidades negativas de processos de produção. No Brasil, os modelos de economia circular ainda são incipientes e necessitam de identificação e articulação (OLIVEIRA; FRANÇA; RANGEL, 2018)

Outros exemplos são, os resíduos industriais altamente alcalinos (por exemplo, escória de aço, resíduo de processamento de bauxita (lama vermelha) e cinzas de carvão combustível). Iniciativas atuais no domínio das matérias-primas e da economia circular em todas as pesquisas de ecologia industrial promovem a recuperação de recursos a partir de resíduos, com pesquisas e perspectiva do ponto de vista da ciência ambiental (DEUTZ et al., 2017).

Nos países europeus, transformar resíduos em energia pode ser uma chave para uma economia circular, permitindo que o valor de produtos, materiais e recursos sejam mantidos no mercado pelo maior tempo possível, minimizando o desperdício e o uso de recursos. Abandonar a eliminação antiquada de resíduos para um tratamento mais inteligente dos resíduos, abrangendo a abordagem da economia circular e seus benefícios (MALINAUSKAITE et al., 2017).

3 MATERIAIS E MÉTODOS

As carapaças utilizadas neste trabalho foram coletadas nas feiras populares da cidade de Belém, pertencentes à espécie Uçá, *Ucides Cordatus* (Linnes, 1763). Produtos químicos de grau comercial foram usados para a regeneração de quitina e de carbonato de cálcio, os reagentes utilizados foram fornecidos pelo Laboratório de Eco Compósito, localizado na Universidade Federal do Pará (UFPA). A matriz polimérica utilizada foi Poli(acetato de vinila) PVA Henkel Ltda. em dispersão aquosa, adquirido em loja comercial

3.1 Limpeza, secagem e moagem de carapaças

As carapaças (exoesqueletos) do caranguejo foram separadas manualmente e, em seguida, realizou-se a lavagem com água e hipoclorito de sódio (NaClO) 2,5%, deixando-as de molho por 24h em temperatura ambiente nesta solução para a desodorização (ZHANG et al., 2017); (GIARDINO et al., 2016). Posteriormente, foram enxaguadas e colocadas em bandejas de alumínio (30x40cm) e levadas para secar em forno doméstico por 1h a 190°C. Após, foram retirados para esfriar em temperatura ambiente por 24 horas (PRAMEELA, et al., 2017). Foram trituradas em um liquidificador doméstico e passaram por seleção granulométrica em peneiras com aberturas de 0,425mm; 0,355mm; 0,211mm e 0,075mm, recebendo denominação por faixa granulométrica correspondente aos tipos passantes A, B, C e D.

3.2 Regeneração de Carbonato de Cálcio e Quitina

Para hidrólise ácida foram utilizados particulados com granulometrias inferiores a 0,075mm (tipo D), na proporção de 10g para 125ml de solução de ácido clorídrico (HCl) a 4%, com agitação magnética por 1:30h, sob temperatura ambiente. Esse material foi submetido à filtração a vácuo, lavado várias vezes com água destilada até o sobrenadante atingir a neutralidade (pH≈7), metodologia adaptada de Lopes et al. (2018).

Após tratamento ácido, particulados foram adicionados a 125ml de solução de NaOH a 5% m/v. A suspensão foi submetida à agitação por 1:30h a temperatura de 60 a 70°C. O material resultante foi filtrado a vácuo e lavado posteriormente com água destilada até pH neutro, metodologia adaptada de Nasrin et al. (2017).

Todos os tipos de particulados (A, B, C, D e deste último que passaram por tratamento ácido e básico)

Difratômetro Universal de raios-X (DRX),, foram adicionados a solução de hipoclorito de sódio/água a 0,36% v/v, agitando-se durante 1 hora a temperatura ambiente, filtrado e lavado com água destilada, até o pH neutro. O material desodorizado foi submetido à secagem em secador de bandejas à temperatura de 80°C por 3 horas.

Após tratamento químico, amostras de particulados finos (D) foram submetidos a bamboleamento de frascos de vidro a 115°C por 30 minutos a 10rpm de rotação e 15rpm de translação. Permaneceram em movimentos biaxiais até arrefecimento,

retirada alíquota da primeira etapa, seguiram para segunda etapa de tratamento térmico sob mesmas condições de bamboleamento por mais 30 minutos.

3.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

Foram preparadas três (3) tipos de pastilhas de KBr de particulados com granulometrias inferiores a 0,075mm (tipo D) (1) amostras após peneiramento, (2) amostras após tratamento químico e térmico por 30 minutos e (3) amostras após tratamento químico e térmico por 60 minutos, para identificação de dos grupos funcionais, utilizando o Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR) Shimadzu® IRPrestige-21.

3.4 Difração de Raios-X (DRX)

As medidas de difração de raios-x foram realizadas no Laboratório Eco Compósito localizado no Prédio de Laboratórios da Engenharia Mecânica (LABEM) da Universidade Federal do Pará (UFPA).

Utilizou-se o Difratorômetro de Raios-X (DRX), modelo D2 PHASER DA Bruker, com radiação Cu, potência 30 KV e corrente 10mA. Para a análise de DRX, foram utilizados quatro (4) tipos de particulados com granulometrias inferiores a 0,075mm (tipo D), (1) amostra após peneiramento, (2) amostras após tratamento químico, (3) amostras após tratamento químico e térmico por 30 minutos e (4) amostras após tratamento químico e térmico por 60 minutos.

3.5 Obtenção de Embalagens

Para obtenção de embalagens, foram preparadas pastas a partir de A, B, C, e D desodorizados nas proporções 70%, 60%, 50% e 40% de particulados com 30%, 40%, 50% e 60% de Poli(acetato de vinila) (PVA) em cada amostra com mistura manual. Após a homogeneização, as pastas foram colocadas em moldes e postas para secar em temperatura ambiente por 48h.

3.6 Propriedades Mecânicas

Para levantamento das características mecânicas do material obtido foram realizados ensaios de flexão em corpos de prova (15mm x 8mm x 4mm) cortados de placas de particulados de maior granulometria (A/PVA-70/30); e de dobramento em corpos de provas (8cm x 1,0cm x 0,5cm) obtidos de granulometria fina (D/PVA-40/60).

Utilizou-se máquinas universais para ensaios de flexão EMIC DL500 e de dobramento INSTRON/E INSTRON/EMIC 23/10 com velocidades de ensaio de 2,0mm/min.

3.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Placas de particulados de maior granulometria (A/PVA-70/30), fraturadas após flexão, selecionadas em estereoscópio (Fabricante: ZEISS; Modelo: Estemi 500 Visualização tridimensional aumento de 50X) e observadas em microscópio eletrônico de varredura (MEV) com mapeamento do espectro de energia dispersiva (EDS) / (Fabricante: TESCAN; Modelo: VEGA3), para avaliar a interação interfacial e a composição elementar do material.

4 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Foi possível utilizar carapaças de caranguejo-uçá como matéria-prima para a criação de embalagens, todas as etapas de resíduo ao produto foram seguidas com base em análises por espectroscopia no infravermelho, difração de raios-X e microscopia eletrônica de varredura com mapeamento do espectro de energia dispersiva. Os resultados de cada técnica são mostrados e discutidos a seguir.

4.1 Limpeza, secagem e moagem de carapaças

Carapaças de caranguejo-uçá limpas e secas ainda com aspecto de resíduo são expostas na figura 1, após moagem, o aspecto de particulados e as granulometrias estão representados na figura 2. O uso de equipamento doméstico no preparo de particulados foi viável para atingir granulometria fina, fato importante para revalorização em cooperativas de pescadores; porém, foram poucos passantes em peneira Mech 200, dois por cento (2%), superada pela perda de três por cento (3%). Granulometrias intermediárias correspondem a vinte e cinco por cento (25%) e a maior granulometria rendeu 70% de particulados, expressas na tabela 1.

Figura 1 – Carapaças após secagem



Fonte: Autora do trabalho

Figura 2 – Granulometrias obtidas



Fonte: Autora do trabalho

Tabela 1 – Mesh e proporções de particulados

TIPO	SISTEMA TYLER (Mesh)	ABERTURA DA PENEIRA (mm)	PASSANTE POR PENEIRA	RENDIMENTO
A	35	0,425	70%	70%
B	42	0,355	60%	20%
C	65	0,212	50%	5%
D	200	0,075	40%	2%
			PERDAS	3%

Fonte: Autora do trabalho

4.2 Regeneração de Carbonato de Cálcio e Quitina

Após processo de regeneração foi obtido pó branco; sem tendência a aglomeração.

De vinte a cinquenta por cento (20-50%) de carapaças são compostas por Carbonato de Cálcio (CaCO_3) (CHEN et al., 2017). Sais de Cálcio são obtidos industrialmente desde 1835 a partir de minerais carbonatos do tipo calcita (CaCO_3) de sistemas cristalino (trigonal) hexagonal, ou de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) também de estrutura hexagonal ou ainda de aragonita (CaCO_3) de sistemas cristalino ortorrômbica. A partir de 1898 deu-se início à produção de carbonato de cálcio de fontes renováveis para fins farmacêuticos e analíticos, porque o controle de impurezas (principalmente Magnésio) é mais factível do que os de fontes minerais (Chumbo e Magnésio). O carbonato (CO_3^{2-}) não é higroscópico e não forma hidratos. A calcita é um mineral de ocorrência muito comum. Pode formar-se por processos geológicos, químico, bioquímico ou biológico, pura é solúvel em HCl diluído a frio, com grande efervescência (desprendimento de CO_2). Durante a hidrólise foi observado desprendimento de borbulhas.

Quinze a quarenta por cento (15-40%) de carapaças são compostos por Quitina ($\text{C}_8\text{H}_{13}\text{O}_5\text{N}$) (CHEN et al., 2017). Extração de Quitina com alto nível de pureza e qualidade são difíceis de alcançar (PHILIBERT; LEE; FABIEN, 2016). HCl é muito usado para processos de desmineralização em concentrações variadas de 0,25 a 2M, em várias etapas que podem levar dias, em temperaturas de até 100°C . As carapaças são compostas de múltiplas camadas planares, planos de feixes de fibras envoltos em filmes de proteína com pontuações ricas em pigmentos; as fibras são feixes de fibrilas, cada fibrila é composta por hélices de lamelas cristalinas de quitina, cristais de calcita podem ocupar espaços entre canadas de fibras, entre feixes de fibrila ou em espaços entre lamelas (CHEN et al., 2017). Desta forma a etapa de hidrólise ácida pode ter mantido cristais de Carbonato de Cálcio associados a cristais de Quitina.

Vinte a quarenta por cento (20-40%) de carapaças são compostos por proteínas, é usual a desproteínização com tratamento alcalino que remove simultaneamente lipídios, são usadas concentrações de NaOH de até 2M sob temperaturas de até 100°C por até 72h. O método convencional de fracionamento baseado em ácido e base, embora conveniente, compete com métodos enzimáticos e bioprocessos (CHEN et al., 2017). A calcita dissocia-se a 900°C , a Quitina não sofre perda de massa até 300°C e possui temperatura de transição vítrea em torno de

110°C. Não ocorreu nem aglomeração de particulados a 115 °C, nem a formação de parede roto moldada.

4.3 Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier (FTIR)

A presença de Carbonato de Cálcio e de Quitina foi caracterizada por espectros FTIR tanto de (a) particulados finos de caranguejo *in natura* (D), quanto de (b) particulados que passaram por tratamento químico e térmico por 30min, bem como de (c) particulados que passaram por tratamento químico e térmico por 60 min, registrados na figura 3.

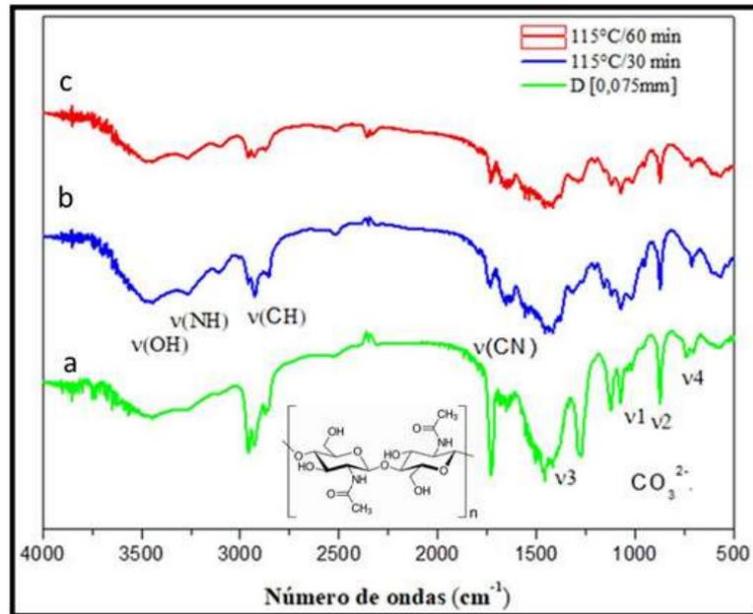
Carbonato de cálcio, por modos normais de vibração de íons carbonato (CO_3^{2-}), estiramento simétrico (ν_1) de 1097–1101 cm^{-1} , deformação fora do plano (ν_2) 879 cm^{-1} , estiramento assimétrico (ν_3) 1420–1500 cm^{-1} e deformação no plano (ν_4) 707-715 cm^{-1} .

Quitina, por absorção ampla de interação de hidrogênio O-H (3650-3200 cm^{-1}) e N-H (3500-3300 cm^{-1}), estiramento C-H de grupamento metila (CH_3) (2900 cm^{-1}). Bandas de absorção de estiramento de grupo carbonila de ligações de hidrogênio intramolecular ($\text{C}_6\text{-OH}\cdots\text{O}=\text{C}$) e intermolecular ($\text{NH}\cdots\text{C}=\text{O}$) (1618-1624 cm^{-1}).

O polimorfo quitina- α é encontrada em estruturas rígidas e resistentes, como a cutícula de artrópodes, apresentam dubletes de 1660 cm^{-1} a 1620 cm^{-1} (CHEN; YANG; YAN, 2016) (WIJESENA, et al. 2017), quitina- β apresentam simpletes em torno de 1630 cm^{-1} (HAMDÍ et al., 2018), e quando submetidas a tratamentos associados intensivos que transformam em oligômeros apresentam pico único em torno de 1560 cm^{-1} (ABIDIN et al., 2017). Por conseguinte, em todos os particulados foi caracterizado a presença de quitina- α .

Após tratamento químico e térmico (b e c), bandas intensas em 1273 cm^{-1} e 1776 cm^{-1} suavizam, indicando a retirada de substâncias indesejáveis. Alterações no perfil de estiramentos C-H em três dimensões de grupamentos metila da quitina a 2900 cm^{-1} e alterações de perfil de todas as bandas características de Carbonato de Cálcio, indicam alterações no posicionamento inter cristalino oriundo de mobilidade de polímero amorfo e deslocamento de nano cristais de calcita.

Figura 3 – Espectros de FTIR de (a) Caranguejo Uçá; Quitina/Carbonato de cálcio tratados termicamente por (b) 30min e por (c) 60 min.



Fonte: Autora do trabalho

4.4 Difração de Raios-X (DRX)

Todos os difratogramas dispostos na figura 4, contem picos de difração de polimorfo quitina α , seja de carapaças de Caranguejo Uça in natura; após tratamento ácido e básico; após tratamento ácido-básico e desproteíntização; após tamboreamento por 30min e após tamboreamento por 60 min, apresentado picos 2θ a $9,4^\circ$; $19,5^\circ$ e $23,3^\circ$ que correspondem aos planos (020), (110), (120) respectivamente (BRIÃO et al., 2017), (SAHRAEE et al., 2017). Após cada etapa de beneficiamento os picos aparecem mais.

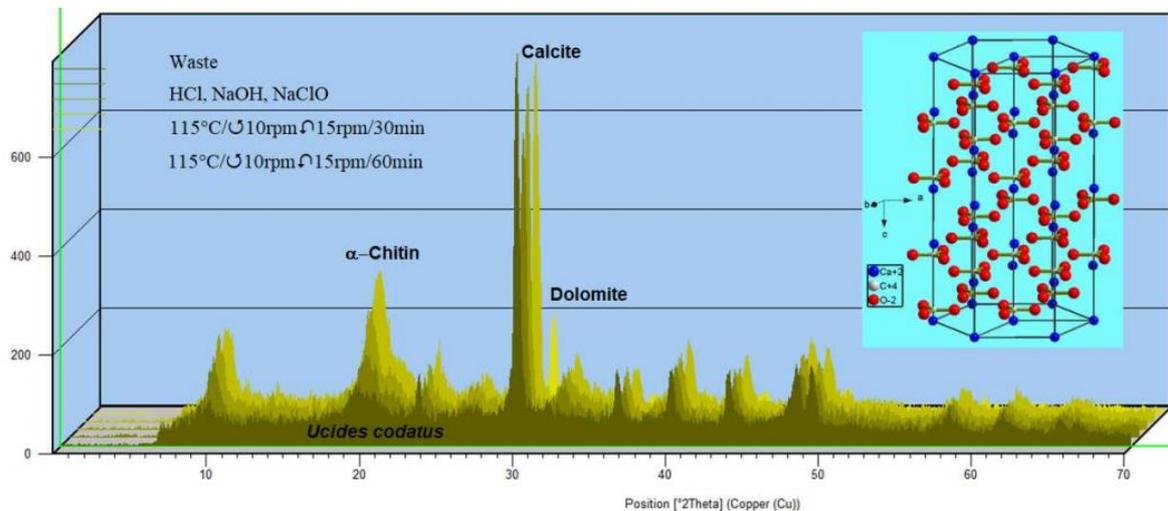
O polimorfo Calcita (CaCO_3) foi identificado com vários padroes em todas as amostras, a destacar os picos mais citados de 2θ $23,3^\circ$; $29,7^\circ$ e $36,3^\circ$ correspondentes a planos (012), (104) e (110) (HEREDIA et al., 2017), (DAI et al., 2017), (MULONGO-MASAMBA, 2017).

Somente em difratograma do *Ucides cordatus* foi registrado pico 2θ $58,9^\circ$ de plano (1010) de Calcita.

Após 60 min de tamboreamento foi observado o pico 2θ a 31° ; do plano (104) de dolomita ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$). Dolomita (sistema cristalino a $4,8\text{\AA}$, b $4,8\text{\AA}$ e c $15,9\text{\AA}$) é mais densa ($2,88\text{g/cm}^3$) que a calcita (sistema cristalino a $4,9\text{\AA}$, b $4,9\text{\AA}$ e c $16,9\text{\AA}$, densidade $2,72\text{g/cm}^3$). A dolomita é um mineral com potencialidade de aplicação em

superfícies e revestimento, possui dureza (3,5 a 4 na escala de Mohs) superior a dureza da calcita (3 na escala de Mohs).

Figura 4 – Difratomogramas (DRX) de carapaças de Caranguejo Uçá *in natura*; após tratamento ácido e básico; após tratamento ácido e básico e desproteção; após tamboreamento por 30min e após tamboreamento por 60min



Fonte: Autora do trabalho

Atribuído neste estudo a presença de dolomita na superfície de estrutura complexa de cristais de quitina e cristas de calcita ao movimento biaxial de minerais inter lamelas de quitina em temperatura de transição vítrea do polímero. Grunenfelder, Herrera e Kisailus (2014) expõem que por mais de milhões de anos, o exoesqueleto do crustáceo evoluiu para uma rígida, resistente e complexa cutícula que é utilizada para suporte estrutural, mobilidade, proteção de órgãos vitais e defesa contra predadores. Essa cutícula é caracterizada por uma estrutura fibrosa de quitina disposto hierarquicamente, predominantemente mineralizado por carbonato de cálcio (CaCO₃).

4.5 Obtenção de Embalagens

Quitina, calcita e dolomita são insolúveis em água, Poli(acetato de vinila) foi adicionado aos particulados em solução aquosa, mistura de polímeros em interface com água devem ser projetados com informações sobre as interações termodinâmicas e orientação estrutural que irão interferir em propriedades térmicas e mecânicas do produto final, pelo fato as caracterizações precederam o processo.

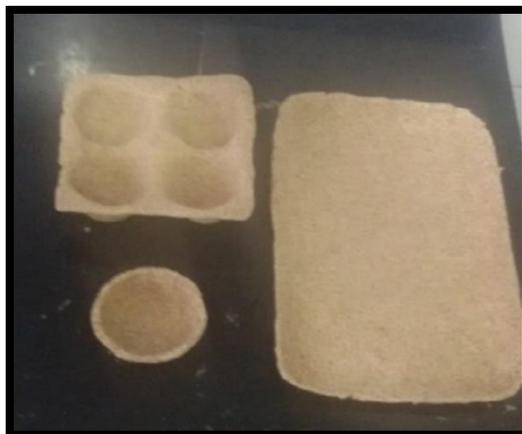
As propriedades interfaciais e estruturais dependem da concentração e da área superficial dos particulados, portanto, as formulações foram propostas em função da superfície de particulados. Pasta de particulados/PVA apresentaram grande eficiência como pasta de moldagem (figuras 5 e 6), foi possível a utilização em todas as frações de particulados (A/PVA-70/30, B/PVA-60/40, C/PVA-50/50 e D/PVA-40/60) para diferentes moldes. A presença do PVA demonstrou que a pasta aderiu com facilidade aos moldes contribuindo para flexibilidade do material, melhorando adesão entre a pasta e o agregado (THONG et al., 2016), a exemplos de outras embalagens secundárias e de fontes renováveis (CALEGARI; OLIVEIRA, 2016). Fluxograma de processos está montado na figura 7; e a seguir são apresentados diversos produtos (figuras 8, 9, 10, 11, 12, 13).

Figura 5 – Pasta obtida após a mistura



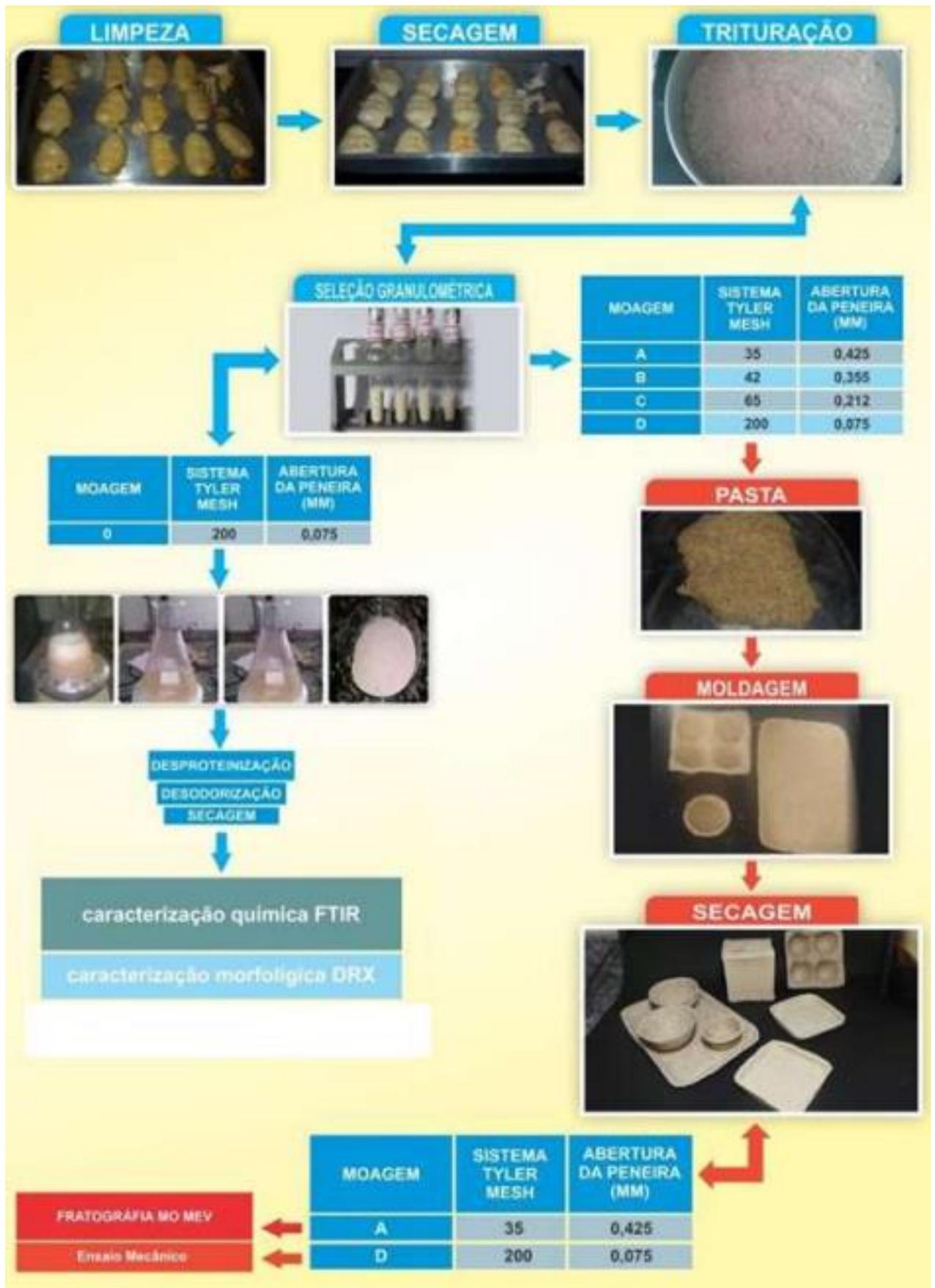
Fonte: Autora do trabalho

Figura 6 – Pasta após moldagem



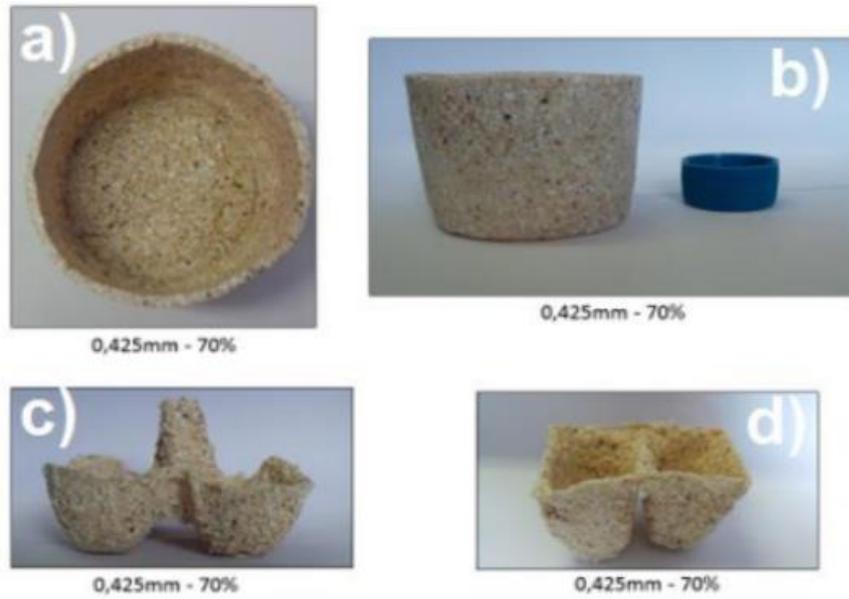
Fonte: Autora do trabalho

Figura 7 – Fluxograma de processo



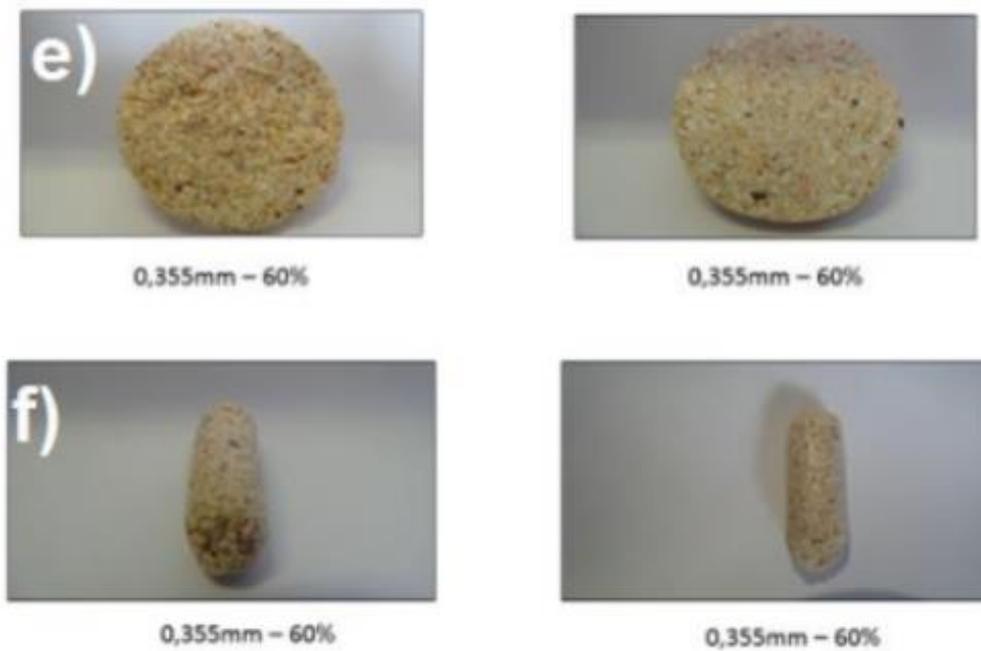
Fonte: Autora do trabalho

Figura 8 – Embalagens de A/PVA: cilíndrica vista de topo (a); cilíndrica vista de face (b); porta ovos (c); caixa dupla pequena (d)



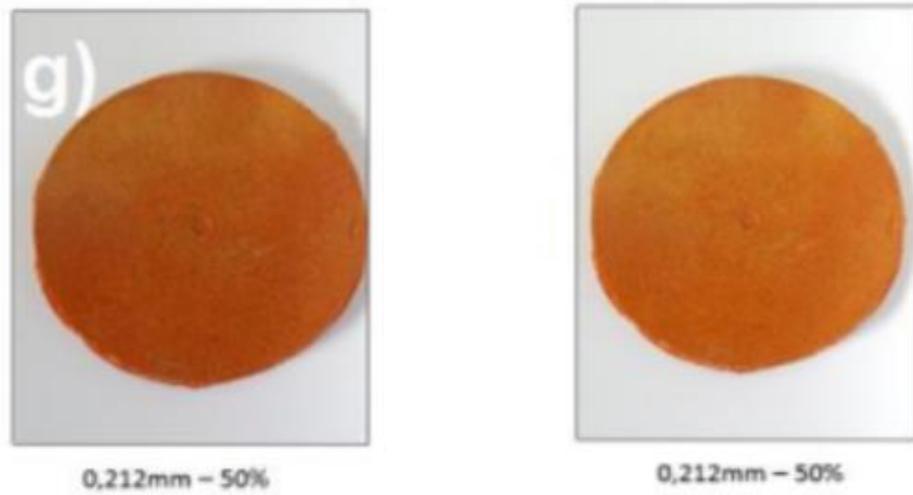
Fonte: Autora do trabalho

Figura 9 – Peças para compor embalagem de B/PVA: discos (e) e pinos (f)



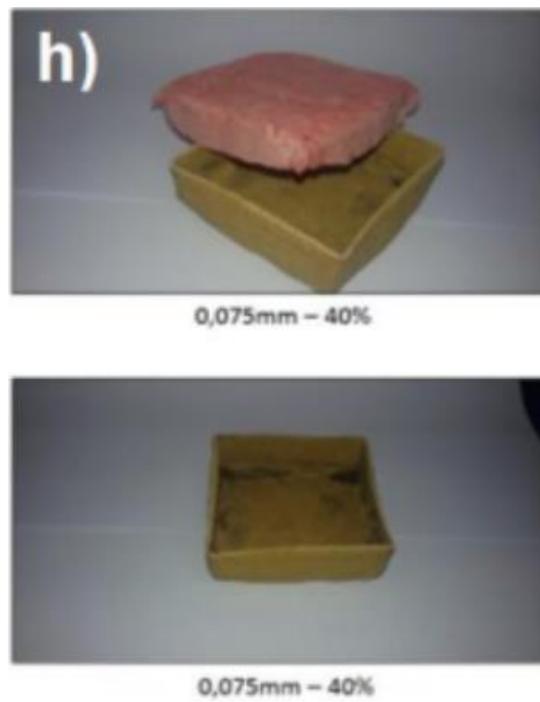
Fonte: Autora do trabalho

Figura 10 – Discos para compor Embalagens de C/PVA (g)



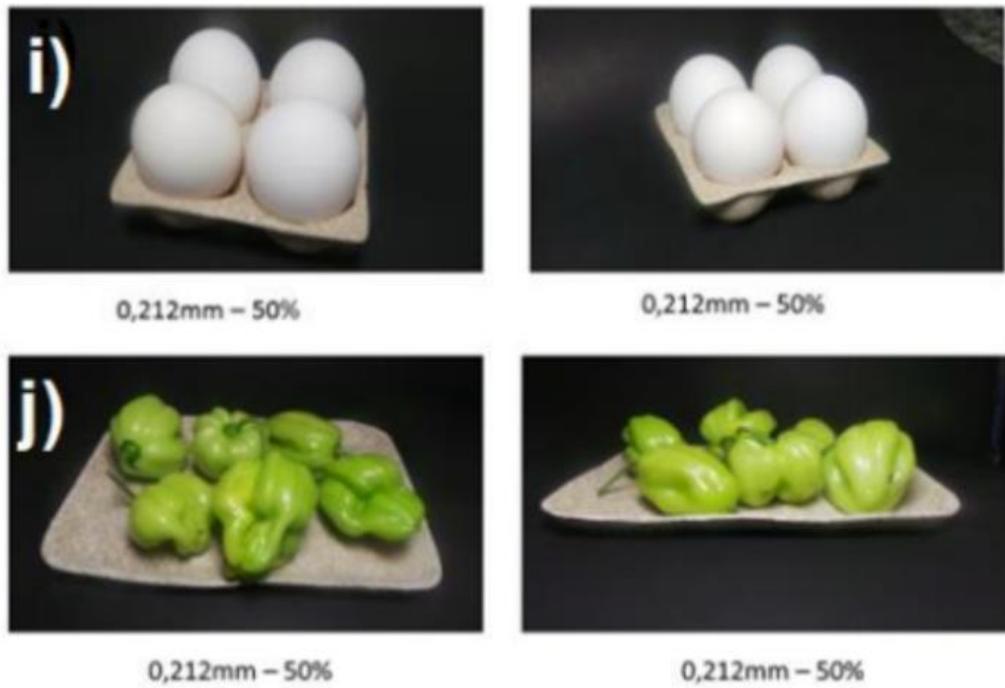
Fonte: Autora do trabalho

Figura 11 – Embalagens de D/PVA: caixa com tampa (h)



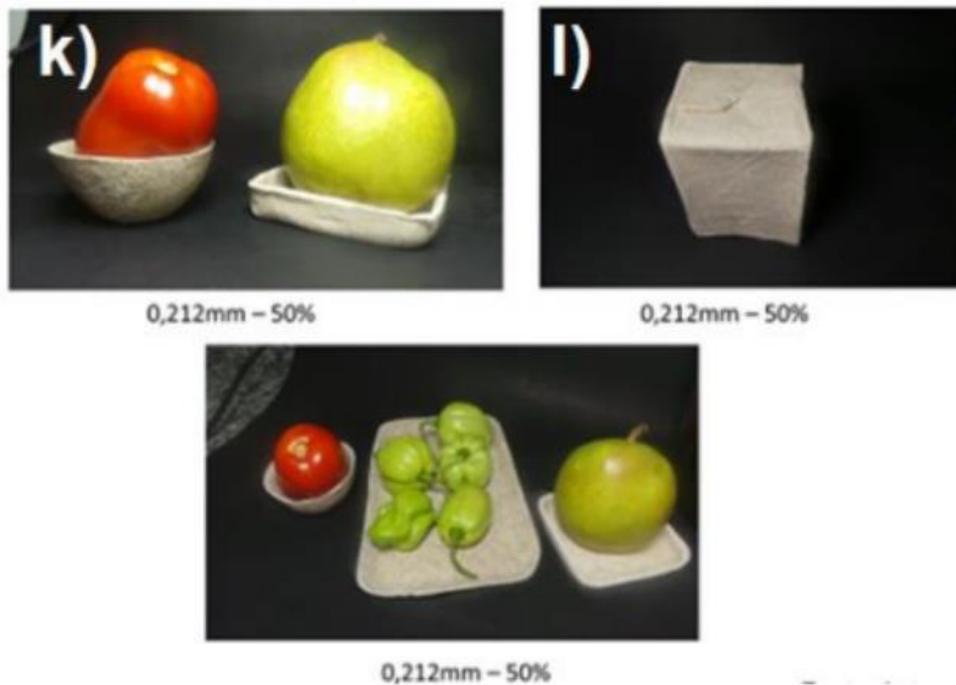
Fonte: Autora do trabalho

Figura 12 – Embalagens de C/PVA: porta ovos (i) e bandeja (j)



Fonte: Autora do trabalho

Figura 13 – Embalagens de C/PVA: porta frutas (k) e caixa (l)

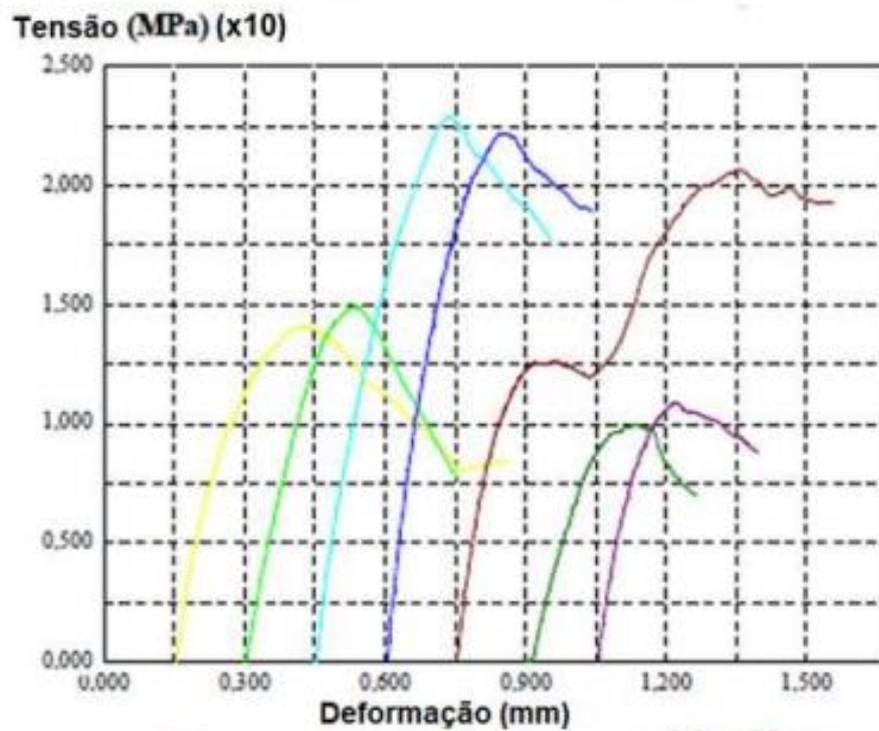
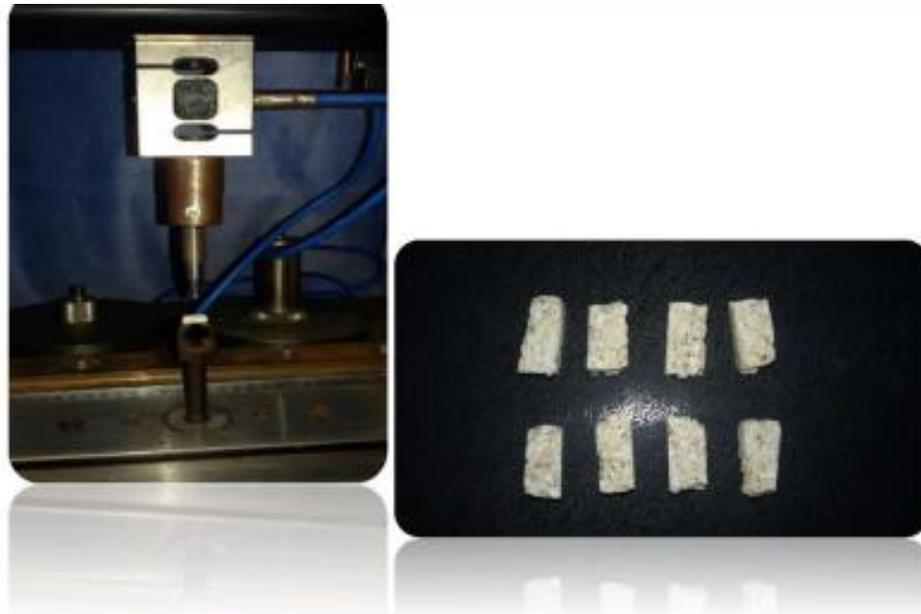


Fonte: Autora do trabalho

4.6 Propriedades Mecânicas

O módulo de elasticidade do material confeccionada com particulados de maior granulometria (A/PVA) foi de 10,1Gpa, com tensão de escoamento 16,5Pa. A figura 14a ilustra um corpo de prova posicionado em suporte e sob ponteiras responsáveis por flexão em três pontos, adaptados para as dimensões de amostras retiradas de embalagens, e em figura 14b alguns corpos de prova ensaiados. A figura 14c ilustra curvas de tensão por deformação, denotando espalhamento em pontos de escoamento e de ruptura, comportamento registrado em estereoscópio de pequenas fissuras (figura 14d), trincas propagadas em múltiplas direções (figura 14e) e fraturas (figura 14f) após ensaio.

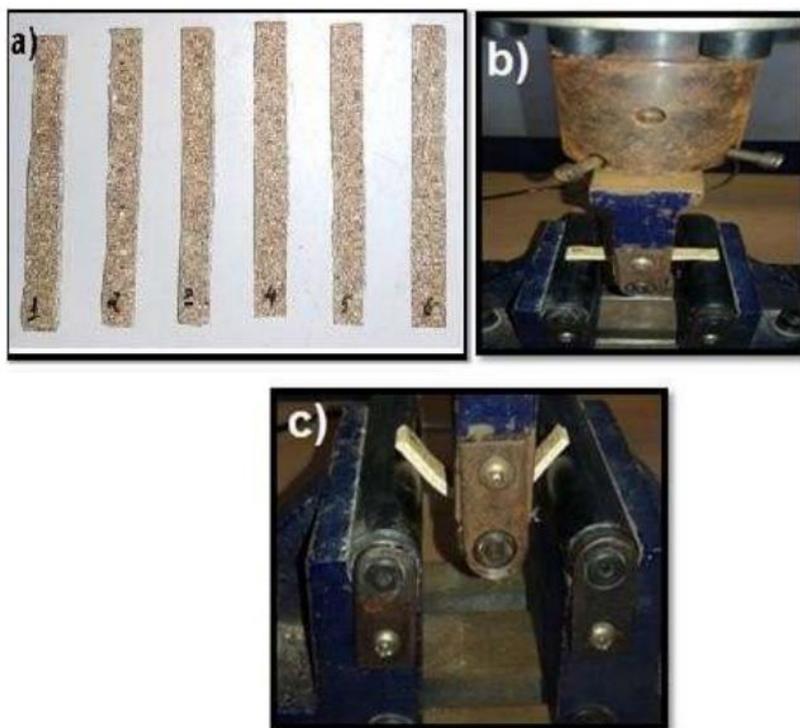
Figura 14 – Ensaio de flexão (a); corpos de prova fraturados (A/PVA) (b); curvas de tensão-deformação (c); fissura de prova que deformou 0,9mm e suportou tensão de escoamento de 15Mpa (d); fissura de corpo de prova que deformou 0,9mm e suportou tensão de escoamento de 23Mpa (e); fratura de corpo de prova que deformou 0,6mm e suportou tensão de escoamento de 15 Mpa (f)



Fonte: Autora do trabalho

Após ensaio de dobramento a recuperação elástica de corpos de provas obtidos de granulometria fina (D/PVA) foi de até 83%. O ensaio de dobramento consistiu em submeter cada corpo de prova (figura 15a) a uma deformação plástica por flexão. O corpo de prova, assentado sobre dois apoios afastados a uma distância suficiente para entrada do cutelo é representado na figura 15b, dobrado por intermédio de esforço aplicado é representada na figura 15c.

Figura 15 – Ensaio de dobramento: corpos de prova (a), corpo de prova posicionado para início de ensaio (b), corpo de prova em momento final de ensaio (c)



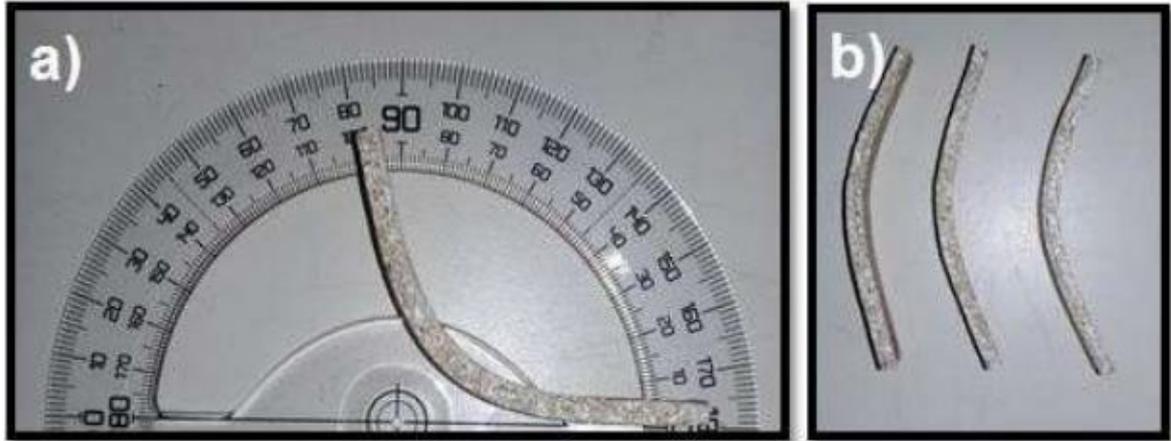
Fonte: Autora do trabalho

Além da plasticidade normal de PVA, porosidades, trincas, interações PVA/Quitina, PVA/Carbonatos minerais e Quitina/Carbonatos minerais são responsáveis pela deformação plástica permanente e recuperação plástica.

No ensaio de dobramento, um lado do corpo de prova é tracionado enquanto o lado oposto é comprimido. O corpo de prova pode ser retirado de produtos acabados ou pode ser o próprio produto, como por exemplo discos, pinos, bandejas que apresentem dimensões adequadas para serem colocados na máquina de dobramento. Para embalagens o importante é a capacidade de suportar o peso do produto e o esforço aplicado por sobreposição na forma de dobra e de retorno à sua

forma original, a figura 16 representa a capacidade de amostras D/PVA se recuperar frente a esse tipo de esforço.

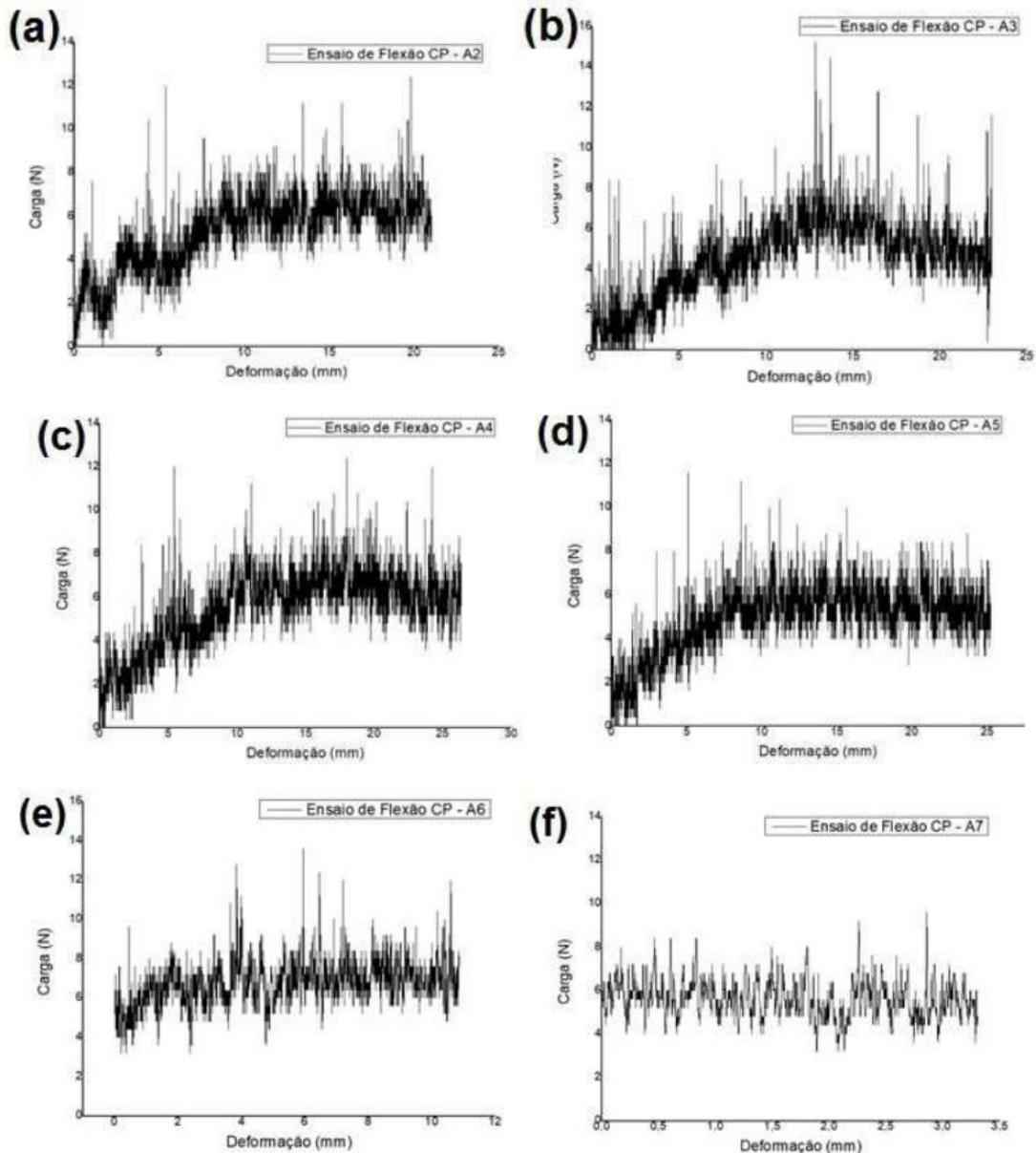
Figura 16 – Corpo de prova (D/PVA) após o ensaio, mostrando a inclinação máxima do material (a) e os corpos de prova voltando ao estado original (b)



Fonte: Autora do trabalho

A figura 17 exibe digramas carga-deformação durante esforço de dobramento. Corpo ensaiado para ser submetido a dobramento de 180°. A carga aplicada leva uma região dos corpos a se contrair, devido à compressão, enquanto outra região se alonga, devido à tração. Entre a região que se contrai e a que se alonga fica uma linha que mantém sua dimensão inalterada a chamada linha neutra. Em materiais homogêneos, costuma-se considerar que a linha neutra fica a igual distância das superfícies externas inferior e superior, em materiais compósitos, a matriz carregada transfere carga ao particulado e a curva se intensifica suportando mais carga, quando o material é poroso a matriz cisalha ao redor de poros e a intensidade de carga cai, a sequência de eventos é responsável pelo cerrilhamento das curvas. Com base nas análises acima, pode ser concluir que o material atende às demandas não apenas em módulo, mas também em ductilidade (GEORGIU; PANTAZOPOULOU, 2016) (ZHANG et al, 2016).

Figura 17 – Diagramas individuais de carga-deformação sob dobramento D/PVA (a, b, c, d e f)



Fonte: Autora do trabalho

4.7 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Avaliações de mapeamento pontuais acompanhadas por imagens em MEV/EDS de amostras fraturadas sob flexão, e selecionadas em estereoscópio, confirmaram a presença de calcita e dolomita em particulados, bem como a interação da matriz interfacial Quitina/PVA.

As imagens em estereoscópios exibiram uma morfologia superficial de fratura não uniforme com destacamento de particulados, predominante em imagens a esquerda, e deformação da matriz predominante em imagens a direita (Figura 18).

Figura 18 – Imagens de fraturas de D/PVA obtidas em estereoscópio



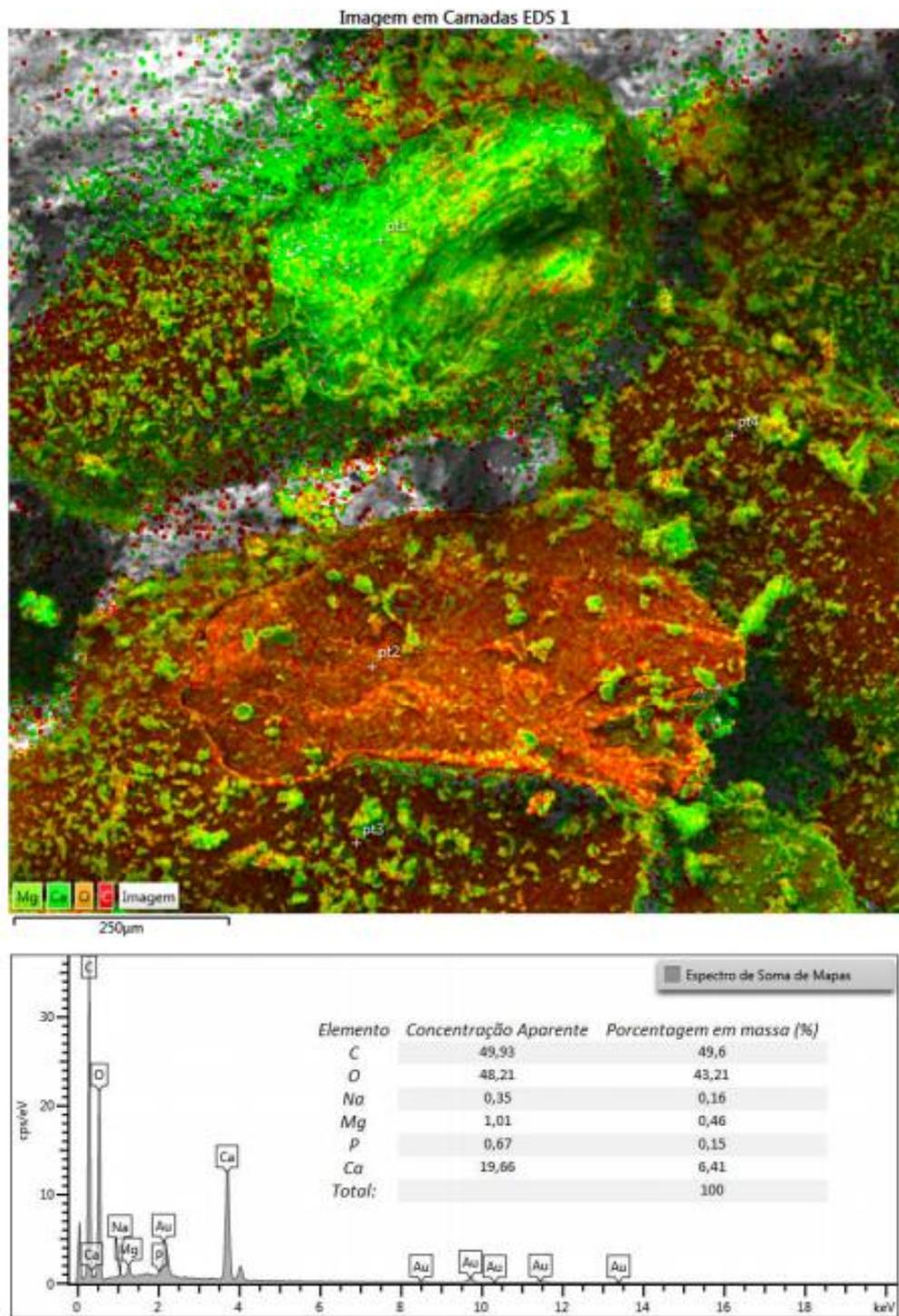
Fonte: Autora do trabalho

As imagens em estereoscópios exibiram uma morfologia superficial de fratura não uniforme com destacamento de particulados, predominante em imagens a esquerda, e deformação da matriz predominante em imagens a direita.

A figura 19 representa a imagem de interface matriz/carga de amostra A/PVA após ensaio de flexão e a figura 20 de particulados arrancados da matriz em amostra A/PVA após ensaio de flexão, nestas estão espectros e a soma de concentrações e de porcentagens elementares dos mapas.

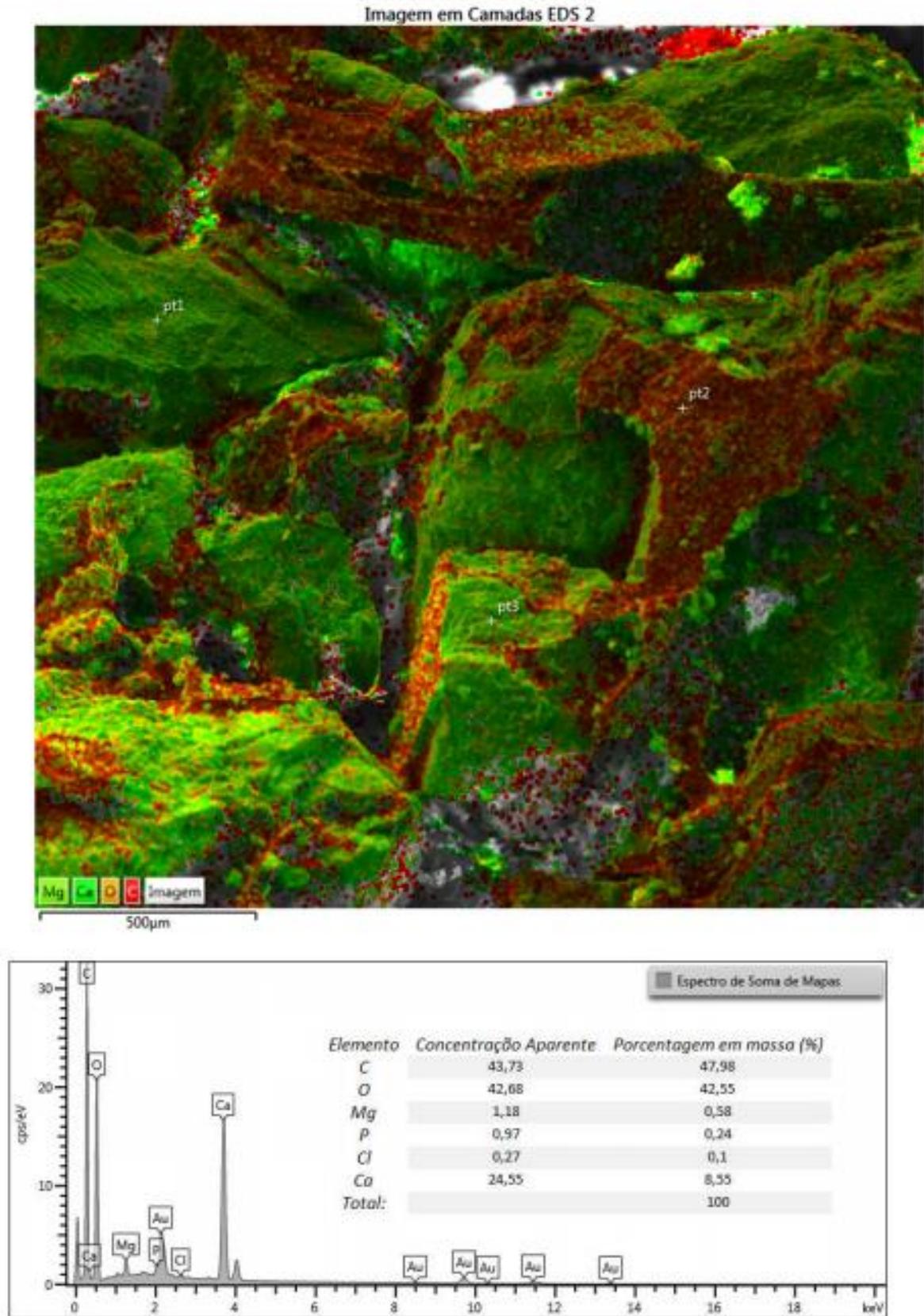
Todos os pontos observados em MEV/EDS de particulado arrancado após ensaio de flexão de amostra A/PVA em espectro de energia dispersiva indicaram a presença de carbono (C), oxigênio (O) e cálcio (Ca), resultados que estão de acordo com determinações de FTIR para presença de Carbonato de Cálcio. Em quase todos os pontos foi detectado Magnésio (Mg), resultados que estão de acordo com determinações de DRX, considerando esses elementos advindos de Calcita e Dolomita. Sódio (Na) também foi detectado em quantidades ínfimas, considerado como cátion substituinte em impureza não tóxica. Em alguns pontos foi detectado Fósforo (P), o que está coerente com a literatura, quanto a detecção por EDS de fósforo na região central e Magnésio na região final exocutânea de Caranguejo, estruturados em Hidroxiapatita ($\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$) e Dolomita, respectivamente por DRX (GRUNENFELDE, HERRERA S e KISAILUS, 2014)

Figura 19 – MEV de interface matriz/carga de amostra A/PVA após ensaio de flexão



Fonte: Autora do trabalho

Figura 20 – MEV de particulados, destacadas da matriz em amostra A/PVA após ensaio de flexão



Fonte: Autora do trabalho

5 CONCLUSÃO

Neste trabalho, foi desenvolvida uma embalagem de carapaça de caranguejo com matriz de PVA. O material de embalagem biodegradável é uma necessidade urgente que favorece todos os lados em sua produção.

O desenvolvimento de embalagens biodegradáveis utilizando carapaça de caranguejo como matéria-prima demonstrou uma solução de transformação de resíduo e economia de recursos no seu processo de fabricação; levando em conta os princípios da engenharia circular que retornou as carapaças ao ciclo produtivo, além da reutilização do resíduo, o baixo valor dos outros insumos aplicados em sua fabricação, economia na utilização de água e energia durante o processo de fabricação. Os particulados de carapaças têm excelente potencial para gerar vários tipos de materiais com alguns pontos a destacar:

- A embalagem desenvolvida de pasta de particulado/ PVA, pode contribuir para diminuição de matérias sintéticas, o que reduz diretamente o consumo de recursos não renováveis utilizados na produção de materiais de embalagem convencionais;
- Foram analisadas diferentes formulações das pastas de moldagem. Os resultados indicaram que a pasta com menor granulometria de 0,072mm demonstrou melhor desempenho na homogeneização, no visual e permitindo acabamento melhor em todos os moldes utilizados. Mas todas podem ser utilizadas para outros tipos de materiais;
- As embalagens apresentam menor perda de produção e boa característica mecânica, como flexibilidade.

Outros testes podem ser considerados para o futuro, a fim de transformá-la em embalagem primária. Ou seja, entrar em contato direto com o alimento, evitando a contaminação por agentes biológicos, químicos ou danos externos.

6 SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

Observou-se com esse trabalho que a carapaça de crustáceos, como por exemplo o caranguejo uçá, são consideradas como resíduos, gerando um grande impacto ambiental. Todavia, é possível o reaproveitamento desse material na criação de produtos biodegradáveis, e, através desse processo, reincluir o produto na cadeia industrial, colaborando assim para a economia circular. Além disso, as propriedades desse material permitem que uma gama de variedades industriais possa ser explorada com a sua utilização.

Dessa forma, sugere-se que sejam realizados trabalhos futuros a fim de buscar a transformação desse material em embalagem primária.

Sugere-se ainda a realização de estudos que busquem a utilização desse tipo de resíduo para criação de novos materiais biodegradáveis que possam ser utilizados além do campo industrial, mas também em outros, como na construção civil, na área laboratorial e em demais produtos nos diversos setores industriais.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ABIDIN Z. et al., (2017). Intensifying chitin hydrolysis by adjunct treatments – an overview Munira. DOI 10.1002/jctb.5208. wileyonlinelibrary.com.

AMARAL, M. C., et al., (2018). Industrial textile recycling and reuse in Brazil: case study and considerations concerning the circular economy. <http://dx.doi.org/10.1590/0104-530X3305>

ASGHER M., AHMAD Z., IQBAL H. M. N. Bacterial cellulose-assisted de-lignified wheat straw-PVA based bio-composites with novel characteristics. PII: S0144-8617(17)30032-2. <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.carbpol.2017.01.032>.

BABAAHMADI, M. et al., (2017). Preparation of amorphous nanocomposites with quick heat triggered shape memory behavior. Polymer 112, 26-34. Journal homepage: www.elsevier.com/locate/polymer.

BAIÃO D.; MACHADO C.; S. CONDOTTA R. (2018). Misturas bi-dispersas de areias: efeitos da granulometria no empacotamento e fluidez. DOI: <https://doi.org/10.18540/jce>.

BARROS, M. V. et al. Mapping of main research lines concerning life cycle studies on packaging systems in Brazil and in the world. The International Journal of Life Cycle Assessment, v. 24, n. 8, p. 1429-1443, 2019.

BRIÃO G. V. et al., (2017). Adsorption of crystal violet dye onto a mesoporous ZSM-5 zeolite synthesized using chitin as template. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jcis.2017.08.070>.

BRIASSOULIS, D.; GIANNOULIS, A. (2018) Evaluation of the functionality of bio-based food packaging films. <https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2018.05.003>

BRITTO, F. B. et al., (2018) Population connectivity and larval dispersal of the exploited mangrove crab *Ucides cordatus* along the Brazilian coast. DOI 10.7717/peerj.4702

CALEGARI E. P.; OLIVEIRA B. F., (2016). Composites from renewable sources as an alternative for product development. DOI:10.18472/SustDeb.v7n1.2016.17623.

CHEBA A. B.; ZAGHLOUL T. I.; EL-MAHDY A. R. (2018) Demineralized crab and shrimp shell powder: Cost effective medium for bacillus Sp. R2 growth and chitinase production. 11th International Conference Interdisciplinarity in Engineering, INTER-ENG 2017, 5-6 October. homepage: www.sciencedirect.com.

CHEN, X.; YANG H.; YAN N. (2016) Shell Biorefinery: Dream or Reality? DOI: 10.1002/chem.201602389

CHEN, Pi-Cheng et al. An information system for sustainable materials management with material flow accounting and waste input–output analysis. Sustainable environment research, v. 27, n. 3, p. 135-145, 2017.

CHIDAMBARAMPADMAVATHY K.; KARTHIKEYANA O. P., HEIMANN K. (2016) Sustainable bio-plastic production through landfill methane recycling. Renewable and Sustainable Energy Reviews journal homepage: www.elsevier.com/locate/rser.

CÔRTEZ, L. H. O. (2019) Sustentabilidade da Extração do Caranguejo-Uçá, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763), no norte do Rio de Janeiro. UENF.

DAI L. et al., (2017). Calcium-rich biochar from the pyrolysis of crab shell for phosphorus removal. Journal of Environmental Management 198, 70-74. journal homepage: www.elsevier.com/locate/jenvman.

DEUTZ P. et al., (2017) Resource recovery and remediation of highly alkaline residues: a political-industrial ecology approach to building a circular economy. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoforum.2017.03.021>.

DIAZ-RODRIGUES P. et al. (2018) Mineralized alginate hydrogels using marine carbonates for bone tissue engineering applications. <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.04.101>

FAVARA.; GAMLIN, J.. Utilization of waste materials, non-refined materials, and renewable energy in in situ remediation and their sustainability benefits. Journal of environmental management, v. 204, p. 730-737, 2017.

FELBA, J. (2018) Technological aspects of silver particle sintering for electronic packaging <https://doi.org/10.1108/CW-10-2017-0060>

FOMBUENA, V. et al. (2014) Characterization of green composites from biobased epoxy matrices and bio-fillers derived from seashell wastes. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matdes.2013.12.032>

GBENEBOR, O. P. et al. Role of CaCO₃ in the physicochemical properties of crustacean-sourced structural polysaccharides. Materials Chemistry and Physics, v. 184, p. 203-209, 2016.

GEORGIU V. A.; PANTAZOPOULOU S. J. (2016). Effect of fiber length and surface characteristics on the mechanical properties of cementitious composites. <http://dx.doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2016.09.009>.

GIARDINO L., et al. (2016). Influence of Temperature on the Antibacterial Activity of Sodium Hypochlorite. <http://dx.doi.org/10.1590/0103-6440201600627>.

GRUNENFELDER L. K.; HERRERA S.; KISAILUS D. (2014). Crustacean-Derived Biomimetic Components and Nanostructured Composites. DOI: 10.1002/sml.201400559

HAMDI, M. et al., (2018) Bioactive composite films with chitosan and carotenoproteins extract from blue crab shells: Biological potential and structural, thermal and mechanical characterization.
<https://doi.org/10.1016/j.foodhyd.2018.11.062>

HAMED I.; ÖZOGUL F.; REGENSTEIN J. M. (2015) Industrial applications of crustacean by-products (chitin, chitosan, and chitooligosaccharides): A review. DOI 10.1016/j.tifs.2015.11.007

HEREDIA M. A. L. et al., (2017). Bioinspired, biomimetic, double-enzymatic mineralization of hydrogels for bone regeneration with calcium carbonate. Materials Letters 190, 13–16. journal homepage: www.elsevier.com/locate/mlblue.

HUGHES C. P., SEMEIJN J., CANIELS M. (2017). The sustainability skew. Available online at www.sciencedirect.com.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.cosust.2017.08.004>.

IAQUANIELLO G. et al (2018) Waste to Chemicals for a Circular Economy. DOI: 10.1002/chem.201802903

INGRAO C.; GIGLI M.; SIRACUSA V. (2017) Na attributional Life Cycle Assessment application experience to highlight environmental hotspots in the production of foamy polylactic acid trays for fresh food packaging usage.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2017.03.007>

ISLAM S.; BHUIYAN M. A. R., ISLAM M. N. (2017). Chitin and Chitosan: Structure, Properties and Applications in Biomedical Engineering. J Polym Environ DOI: 10.1007/s10924-016-0865-5.

JULINOVÁ M. et al (2017) Utilization of Waste Lignin and Hydrolysate from Chromium Tanned Waste in Blends of Hot-Melt Extruded PVA-Starch. DOI 10.1007/s10924-017-1050-1

KHAN F. I., et al. (2017). Implications of molecular diversity of chitin and its derivatives. Appl Microbiol Biotechnol, 101:3513–3536 DOI 10.1007/s00253-017-8229-1

LAMBERT S., WAGNER M. (2017) Environmental performance of bio-based and biodegradable plastics: the road ahead. Cite this: Chem. Soc. Rev., 46, 6855. DOI: 10.1039/c7cs00149e.

LICCIARDELLO F. (2017). Packaging, blessing in disguise. Review on its diverse contribution to food sustainability. Trends in Food Science & Technology 65, 32-39. journal homepage: <http://www.journals.elsevier.com/trends-in-food-science-and-technology>.

LIU Y.; SAKURAI K. (2018) Uniaxial Negative Thermal Expansion of Polyvinyl Acetate Thin Film. DOI: 10.1021/acs.langmuir.8b01607

LOPES, Carla et al. Chitin production from crustacean biomass: Sustainability assessment of chemical and enzymatic processes. Journal of Cleaner Production, v. 172, p. 4140-4151, 2018.

LOPES-HEREDIA M. A. et al (2017) Bioinspired, biomimetic, double-enzymatic mineralization of hydrogels for bone regeneration with calcium carbonate. <http://dx.doi.org/10.1016/j.matlet.2016.12.122>

MAJID I., et al. (2016). Novel food packaging technologies: Innovations and future prospective. Journal of the Saudi Society of Agricultural Sciences.

MALINAUSKAITE J. et al. (2017) Municipal solid waste management and waste-to-energy in the context of a circular economy and energy recycling in Europe. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2017.11.128>

MAO X., et al (2016) Comprehensive Utilization of Shrimp Waste Based on Biotechnological Methods: A Review. DOI: 10.1016/j.jclepro.2016.12.042

MASILAMANIN D., et al. (2017). Sustainable packaging materials from tannery trimming solid waste: A new paradigm in wealth from waste approaches. Journal of Cleaner Production 164 (2017) 885-891. journal homepage: www.elsevier.com/locate/jclepro.

MILLAR N; MCLAUGHLIN E.; BÖRGER T. (2019) The Circular Economy: Swings and Roundabouts? DOI <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2018.12.012>

MULONGO-MASAMBA, R. et al. Synthesis and characterization of new β -chitin/calcium phosphate (DCPA) based composite using natural resources for environmental application. Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects, v. 520, p. 686-693, 2017.

NASRIN R., et al. (2017). Preparation of Chitin-PLA laminated composite for implantable Application. <https://doi.org/10.1016/j.bioactmat.2017.09.003>.

NGUYEN T. T. et al. (2017) Lobster processing by-products as valuable bioresource of marine functional ingredients, nutraceuticals, and pharmaceuticals. DOI 10.1186/s40643-017-0157-5

OLIVEIRA F. R.; FRANÇA S. L. B.; RANGEL L. A. D. (2018) Challenges and opportunities in a circular economy for a local productive arrangement of furniture in Brazil. <http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.10.031>

ÖZOGUL F. et al. (2018) Crustacean By-products. DOI: 10.1016/B978-0-08-100596-5.21690-9

PHILIBERT T., LEE B. H., FABIEN N. (2017). Current Status and New Perspectives on Chitin and Chitosan as Functional Biopolymers ApplBiochem. Biotechnol,1314–1337. <https://link.springer.com/article/10.1007/s12010-016-2286-2>.

PINHEIRO M.A. et al. (2016). AVALIAÇÃO DO CARANGUEJO-UÇÁ, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (DECAPODA: UCIDIDAE). Livro Vermelho dos Crustáceos do Brasil: Avaliação 2010-2014, ISBN 978-85-93003-00-4, cap. 33.

PINHEIRO M. A. A.; SOUZA C. A.; BORBA H. (2015) Meat yield of the mangrove crab, *Ucides cordatus* (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ucididae). Bol. Inst. Pesca, São Paulo, 41(1): 43 – 56, 2015

PRAMEELA K. et al., (2017). Next generation nutraceutical from shrimp waste: The convergence of applications with extraction methods. <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2017.05.097>.

RABNAWAZ M. et al. (2017). A roadmap towards green packaging: the current status and future outlook for polyesters in the packaging industry. Cite this: Green Chem., 19, 4737. DOI: 10.1039/c7gc02521a.

RIBEIRO M. S. G.; FERNANDES M. E. B. (2018) Aproveitamento de resíduos sólidos do caranguejo-uçá: alternativa de renda e uso sustentável. Inc.Soc., Brasília, DF, v.12 n.1, p.134-140, jul./dez.

RODRIGUES L. O. et al. (2020) Produção de biofilme de quitosana, reduzida da quitina, extraída de exoesqueleto de crustáceos: proposta e disponibilização sustentável. DOI: 10.34115/basrv4n1-015.

ROSENTERER J. A. et al. (2018) Methane emissions partially offset “blue carbon” burial in mangroves. Rosentreter et al., Sci. Adv. 2018;4: eaao4985

SAGNELLI D., et al. (2017) All-natural bio-plastics using starch-beta-glucan composites. PII: S0144-8617(17)30560-X DOI: <http://dx.doi.org/doi:10.1016/j.carbpol.2017.05.043>.

SAHRAEE S. et al. (2017). Development of Gelatin Bionanocomposite Films Containing Chitin and ZnO Nanoparticles. DOI 10.1007/s11947-017-1907-2.

SOUZA C. A. (2016) O Caranguejo-uçá, (*Ucides cordatus*) (Linnaeus, 1763) (Crustacea, Brachyura, Ocypodidae), como espécie bioindicadora do estado de conservação de manguezais. Dissertação, UNESP.

SRINIVASAN H.; VELAYUTHAM K.; RAVICHANDRAN R. (2018) Chitin and Chitosan preparation from shrimp shells *Penaeus monodon* and its human Ovarian Cancer Cell Line, PA-1. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2017.09.035>

SULPIS O., et al. (2017). Calcite dissolution kinetics at the sediment-water interface in natural Seawater. <http://dx.doi.org/10.1016/j.marchem.2017.06.005>.

SWAIN S. K., et al. (2017) Preparation and Characterization of Bionanocomposites Based on Soluble Starch/Nano CaCO₃. DOI 10.1002/pc.24326

TANG, Q. et al. (2017) Preparation and properties of thermal insulation coatings with a sodium stearate-modified shell powder as a filter. DOI: 10.1007/s12613-017-1510-6

THONG, C. C.; TEO, D. C. L.; NG, C. K. Application of polyvinyl alcohol (PVA) in cement-based composite materials: A review of its engineering properties and microstructure behavior. Construction and Building Materials, v. 107, p. 172-180, 2016.

WIJESENA R. N., (2017). In-situ formation of supramolecular aggregates between chitin nanofibers and silver nanoparticles.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2017.05.065>.

WYRWA J.; BARSKA A. (2017) Innovations in the food packaging market: active packaging. DOI 10.1007/s00217-017-2878-2

YOU J. et al. (2017). Crab Chitin-Based 2D Soft Nanomaterials for Fully Biobased Electric Devices DOI: 10.1002/adma.201606895.

YOUNES I. et al. (2016). Optimization of proteins and minerals removal from shrimp shells to produce highly acetylated chitin International Journal of Biological Macromolecules 84 (2016) 246–253
<http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2015.08.034>

ZHANG Y., et al. (2017). Oxidation of the antibacterial agent norfloxacin during sodium hypochlorite disinfection of marine culture water.
<http://dx.doi.org/10.1016/j.chemosphere.2017.05.023>.