

Influência de nanocristais de celulose bacteriana nas propriedades mecânicas de bioplásticos

João Gabriel Medeiros Viana¹, Edson Roberto da Silva², Darlan Marques da Silva³, Rodrigo Francisco Borges de Lourenço⁴, Warley Augusto Pereira⁵, Fabíola Medeiros da Costa⁶

¹Graduando da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde (PIBIC - UniRV).

²Prof. Me. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

³Prof. Me. da Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade de Rio Verde.

⁴Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

⁵Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

⁶Orientadora, Profa. Dra. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde - fabiola@unirv.edu.br

Reitor:

Prof. Me. Alberto Barella Netto

Pró-Reitor de Pesquisa e Inovação:

Prof. Dr. Carlos César E. de Menezes

Editor Geral:

Prof. Dra. Andrea Sayuri Silveira Dias Terada

Editores de Seção:

Profa. Dra. Ana Paula Fontana

Prof. Dr. Hidelberto Matos Silva

Prof. Dr. Fábio Henrique Baia

Pra. Dra. Muriel Amaral Jacob

Prof. Dr. Matheus de Freitas Souza

Prof. Dr. Warley Augusto Pereira

Fomento:

Programa PIBIC/PIVIC UniRV/CNPq 2022-2023

Resumo: A gelatina é um importante biopolímero extraído do colágeno e amplamente utilizado na indústria alimentícia devido às suas excelentes propriedades funcionais. Nanocristais isolados de celulose bacteriana (NCCB) foram estudados como reforço para nanocompósitos à base de gelatina. Foi utilizado um projeto central composto para estudar e otimizar os efeitos dos teores de nanocristais na resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação específica, limite de escoamento e tenacidade. Também foi analisada a dispersão dos NCCB na matriz por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados deste estudo mostraram que os NCCB produziram filmes com resistência à tração máxima de 122,18 MPa; módulo de elasticidade variando de 5,54 a 7,92 GPa; o maior valor de limite de escoamento foi de 112,04 MPa; e a tenacidade com aumento médio de 23,69 %. Os NCCB dispersaram uniformemente na matriz e percolaram com teor de 10 % em massa. No entanto, mais pesquisas serão necessárias para demonstrar a possibilidade de aplicação industrial desses filmes nanocompósitos como embalagens para alimentos, já que os resultados obtidos de propriedades mecânicas mostraram-se promissores.

Palavras-Chave: Nanocompósito. Limiar de percolação. Sustentabilidade.

Influence of bacterial cellulose nanocrystals on the mechanical properties of bioplastics

Abstract: Gelatin is an important biopolymer extracted from collagen and widely used in the food industry due to its excellent functional properties. Isolated bacterial cellulose nanocrystals (NCCB) were studied as reinforcement for gelatin-based nanocomposites. A central composite design was used to study and



optimize the effects of nanocrystal contents on tensile strength, modulus of elasticity, specific strain, yield strength and toughness. The dispersion of NCCB in the matrix was also analyzed by scanning electron microscopy. The results of this study showed that NCCB produced films with a maximum tensile strength of 122.18 MPa; modulus of elasticity ranging from 5.54 to 7.92 GPa; the highest yield limit value was 112.04 MPa; and tenacity with an average increase of 23.69 %. The NCCBs dispersed uniformly in the matrix and percolated with a content of 10 % by mass. However, more research will be needed to demonstrate the possibility of industrial application of these nanocomposite films as food packaging, as the results obtained on mechanical properties have shown promise.

Keywords: Nanocomposite. Percolation threshold. Sustainability.

Introdução

O aumento do uso de embalagens plásticas não biodegradáveis impulsionou o desenvolvimento de alternativas sustentáveis. Isso visa reduzir preocupações ambientais e riscos à saúde causados pelo plástico convencional. Além disso, é crucial garantir a segurança e qualidade dos alimentos embalados, com uma vida útil prolongada (Oyeoka *et al.*, 2021).

Como um dos biopolímeros formadores de filme, a gelatina tem atraído a atenção para a preparação de materiais biodegradáveis para embalagens de alimentos, devido baixo custo, transparência, biocompatibilidade e excelentes propriedades filmogênicas. A gelatina é um biopolímero natural obtido pela degradação térmica do colágeno. A maior parte da gelatina é extraída de pele de porco (46 %), couro bovino (29,4 %), ossos de porco e bovinos (23,1 %) e pele de peixe (1,5 %). A estrutura helicoidal tripla da proteína da gelatina fornece resistência física, e os diferentes aminoácidos presentes na estrutura da gelatina absorvem facilmente a radiação UV e protegem os produtos alimentícios embalados de danos oxidativos (Luo *et al.*, 2022).

O uso da gelatina pura como material de embalagem têm limitações, como por exemplo a baixa resistência mecânica em comparação com plásticos sintéticos. Para aumentar a utilização do filme de gelatina é necessário reforçá-lo com nanopartículas. Os nanocristais de celulose têm sido amplamente visados como cargas em biopolímeros para aplicações de embalagens de alimentos (Oyeoka *et al.*, 2021).

O nanocristal de celulose é produzido por meio de processos de hidrólise ácida ou enzimática das fibras de celulose (Feng *et al.*, 2023), e destaca-se como um reforço em nanocompósitos poliméricos graças às suas boas propriedades de resistência mecânica, ampla área de superfície, partícula anfifílica, etc. (Eichhorn *et al.*, 2010; Oyeoka *et al.*, 2021). Os nanocristais de celulose têm grupos hidroxila (OH⁻) abundante na superfície que podem formar ligações de hidrogênio com a matriz polimérica e entre os nanocristais, desenvolvendo um forte reforço (Oyeoka *et al.*, 2021).

Portanto, o objetivo principal deste estudo foi extrair nanocristal de celulose bacteriana residual e aplicar na matriz à base de gelatina. Assim, foi calculado o teor de nanocristal no limiar de percolação e avaliado os aspectos físicos por microscopia eletrônica de varredura e ensaio mecânico de tração.

Material e Métodos

Material

Na extração de nanocristais de celulose bacteriana e na síntese de filmes foram utilizados os seguintes materiais: gelatina (CAS 9000-70-8), Dinâmica Química Contemporânea, Brasil e ácido sulfúrico (CAS 7664-93-9), Êxodo Científica, Brasil; e, sobras de celulose bacteriana resultantes das operações de corte de filmes usados para produção comercial de curativos, cedidos pela Nexfill® (Brasil).

Em todas as caracterizações foram utilizadas água Milli-Q deionizada (Millipore Corp., EUA, resistividade de 18,2 MΩ).



Métodos

A primeira etapa consistiu na extração de nanocristais de celulose bacteriana. Os subprodutos de celulose bacteriana foram previamente triturados e, em seguida, submetidos à hidrólise em ácido sulfúrico (64 %) a 50 °C sob forte agitação mecânica por 50 minutos. Foi adicionado 17,5 ml de ácido para cada grama de celulose. Após a reação, a mistura foi diluída em dez vezes com água gelada para interromper a hidrólise. A dispersão resultante foi centrifugada a 600 rpm por 10 min a 10 °C, separando o sobrenadante do precipitado. O precipitado foi colocado em membrana de celulose para diálise contra água mili-Q até o pH se aproximar de 6. O teor de NCCB foi determinada medindo a quantidade de sólidos totais após secagem em estufa a 70 °C por 24 horas.

Na segunda etapa, os nanocompósitos foram preparados misturando-se a solução de nanocristais em solução de biopolímero (gelatina) na quantidade calculada pelo limiar de percolação, de acordo com a seguinte Eq. (1) (Sanches *et al.*, 2014):

$$V_{RC} = 0,7 / (L/D) \quad (1)$$

onde, V_{RC} é o volume razão de aspecto, L e D são o comprimento e diâmetro médio dos nanocristais, respectivamente.

Desta forma, um limiar de percolação de ~ 7,58 % vol ou 12,13 % em massa foi obtido usando os valores de densidade de 1,6 g/cm³ para nanocristais de celulose (Rana; Frollini; Thakur, 2021). Para a gelatina a densidade foi de 1,2 g/cm³. Assim, a razão mássica dos NCCB e da gelatina foi de aproximadamente 10 %. Logo, neste estudo foi trabalhado com variação no teor de nanocristais ± 5 % em relação ao teor no limiar de percolação.

Para o preparo do nanocompósito, primeiramente a gelatina foi intumescida em água, por 1 h, após, a solução foi aquecida em banho maria até 50 °C, seguida de agitação magnética por 10 min, para total solubilização. Quando a temperatura da solução chegou em 30 °C, foi então adicionada a solução de nanocristais sob agitação por mais 30 min. Em seguida a solução filmogênica foi degasada e depois vertida em suporte (poli(tereftalato) de etileno), permanecendo até a secagem total a temperatura ambiente (método de *casting*). Os filmes foram então retirados do suporte. Portanto, foram obtidos vários filmes nanocompósitos contendo 5, 10 e 15 % em massa de solução de nanocristais na gelatina e assim designados G_{5%}, G_{10%} e G_{15%}. E a especificação G₀ é para a amostra controle.

Na terceira etapa os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um Microscópio Eletrônico de Varredura EVO LS15 (Zeiss, Alemanha) equipado com sistema de detecção de EDS (espectro dispersivo de energia). Este equipamento pertence ao laboratório de multiusuário do Departamento de física e química da Unesp/Ilha Solteira. Esta análise teve como objetivo avaliar a morfologia das superfícies dos filmes e das superfícies fraturadas através do ensaio mecânico de tração.

As propriedades mecânicas, resistência à tração (MPa), módulo de elasticidade (MPa), deformação específica (%), limite de escoamento (MPa) e tenacidade (J/m³), dos filmes foram determinadas a partir da curva tensão-deformação resultante do ensaio de tração. A resistência à tração foi determinada pelo ponto que apresentou maior valor de tensão do ensaio. O módulo de elasticidade representa a inclinação da reta (da curva). A deformação específica é a razão da elongação do material em relação ao seu comprimento de origem. O limite de escoamento foi determinado como a tensão no ponto de pré-deformação de 0,1 %, a partir da reta inclinada similar a região da deformação elástica do determinado material, de acordo a normativa ASTM D638-14. E a tenacidade é representada pela integral da curva tensão-deformação (área).

O ensaio foi realizado na máquina de ensaio universal (modelo 3369, Instron Corp, Canton-MA, EUA), operando com célula de carga de 50 N, de acordo com o padrão *ASTM International D1708-18*. Os filmes foram submetidos ao teste de tração uniaxial a uma taxa de deformação de 10 mm/min. Cada amostra foi avaliada 5 vezes.

Resultados e Discussão

As interações dos nanocristais de celulose com a matriz, gelatina, foram por ponte química a partir de ligações de hidrogênio, como pode ser observado na Figura 1.

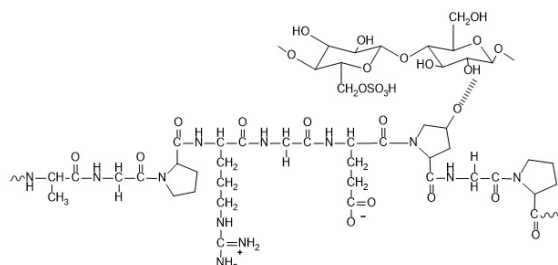


Figura 1 - Estrutura química da gelatina ligada com nanocristal de celulose
Fonte: autoria própria

Os filmes de gelatina reforçados com NCCB foram observados como sendo macroscopicamente contínuos, sem falhas visíveis a olho nu, homogêneos, sem variação de cor ou textura ao longo do filme, transparentes e flexíveis o suficiente para serem manipulados e destacados da superfície usada como substrato sem que sua integridade fosse prejudicada. A Figura 2 mostra uma fotografia digital do filme de gelatina reforçado com NCCB.



Figura 2 - Fotografia digital do filme nanocompósito à base de gelatina e NCCB
Fonte: autoria própria

Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Filmes de gelatina puro e nanocompósitos com diferentes teores de NCCB foram obtidos por *casting*. A dispersão dos NCCB na matriz de gelatina foi estudada por MEV, como mostrado na Figura 3. Foram avaliadas as superfícies das amostras (Figura 3 A) e as superfícies na fratura que foram submetidas ao ensaio mecânico por tração (Figura 3 B).

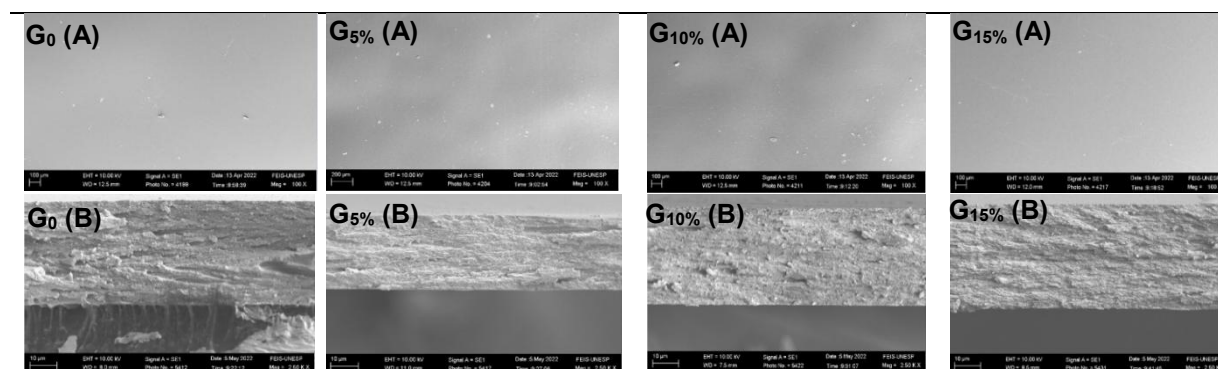


Figura 3 - Micrografias de superfície (A) e de fratura mecânica (B) dos filmes puro e nanocompósitos a base de gelatina
Fonte: autoria própria



Os filmes de gelatina com diferentes teores de NCCB apresentaram superfícies lisas e uniformes. Após a adição de NCCB, notou-se pequenos pontos brancos espalhados aleatoriamente nas superfícies das amostras. Aparentemente, a quantidade desses pontos aumentaram à medida que o teor de NCCB aumentou, o que sugere que esses pontos podem ser dos nanocristais de celulose. No entanto, examinando-se as imagens microscópicas, não foi encontrado sinais de aglomeração de nanocristais. Isso indica que as nanocristais de celulose se dispersaram de forma eficaz na matriz de gelatina.

Para determinar se houve algum ponto fraco na região da fratura mecânica durante o teste de tração, também foi analisado a morfologia da superfície do filme nessa área. As micrografias em corte transversal dos filmes mostraram regiões uniformes, sem a presença de pontos frágeis.

O filme de gelatina produzido sem a adição de NCCB, denominado G₀ (B), apresentou uma superfície áspera e uma estrutura mais aberta, com áreas amorfas agregadas. A presença de NCCB conferiu aos filmes uma estrutura mais compacta e densa. Portanto, os NCCB desempenharam o papel de material de preenchimento dentro da matriz de gelatina.

Propriedades mecânicas

A Figura 4 apresenta as curvas representativas de tensão-deformação e propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação específica, limite de escoamento e tenacidade) dos filmes puro e nanocompósitos, que foram analisadas a partir do ensaio mecânico de tração.

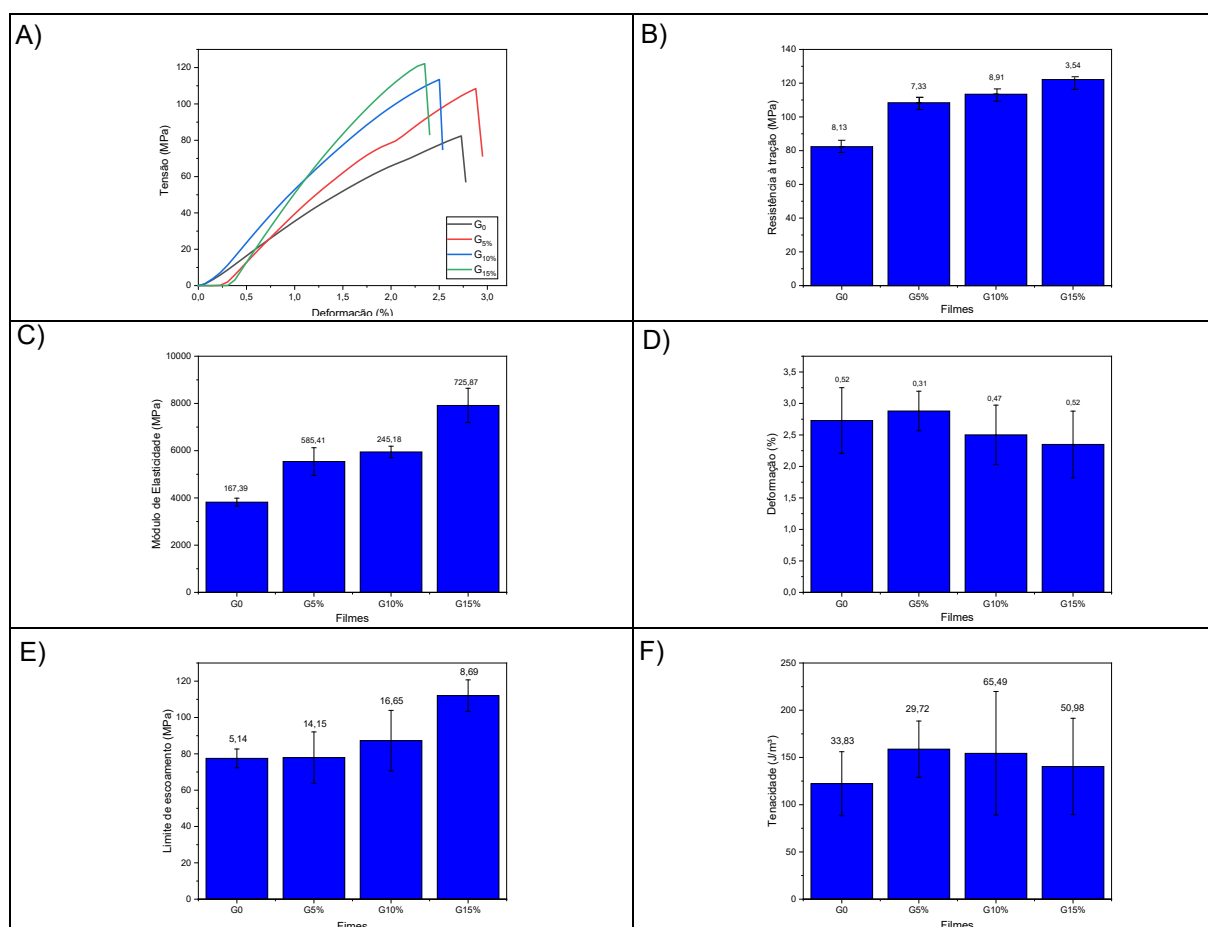




Figura 4 - Propriedades mecânicas dos filmes à base de gelatina puro e nanocompósitos; (A) curvas representativas tensão-deformação; (B) resistência à tração; (C) módulo de elasticidade (D) deformação específica; (E) limite de escoamento; e, (F) tenacidade

Fonte: autoria própria

Ao observar comparativamente o filme não reforçado, os filmes reforçados com 5 %, 10 % e 15 % em massa de NCCB, pode-se notar que os nanocristais alteraram a resistência à tração e o módulo de elasticidade dos filmes (Figura 4 - B e C). Com adição de 5 % em massa de NCCB na matriz gelatina, a resistência à tração aumentou ~ 31,60 % em relação a G_0 , valores variaram de 82,39 MPa para 108,43 MPa. Ao reforçar com 10 % em massa de NCCB, o aumento foi de aproximadamente 37,71 % e com 15 % em massa de NCCB, aumentou ~ 48,29 %. O aumento do módulo de elasticidade dos filmes nanocompósitos carregados com 5 %, 10 % e 15 % em massa de NCCB foi respectivamente, 44,95 %, 55,58 % e 107,14 %, em relação ao filme puro. Isso pode ser atribuído ao efeito de reforço dos NCCB por meio da transferência de estresse da matriz de gelatina para os NCCB (Leite *et al.*, 2020). No trabalho de Oyeoka *et al.* (2021), foi relatado que o agregado de nanocristais indica que as cadeias de nanocristais têm ligações intermoleculares de hidrogênio e uma forte interação hidrofílica entre as cadeias. Uma interação interfacial favorável entre o nanocristal e a matriz polimérica, juntamente com a dispersão e distribuição homogênea do nanocristal, são pontos-chave necessários para melhorar as propriedades de resistência à tração e o módulo de elasticidade (Oyeoka *et al.*, 2021).

Outra análise mecânica avaliada foi a deformação específica (Figura 4 – D). Evidentemente, os NCCB diminuíram a deformação dos filmes. Por exemplo, ao considerar o filme não reforçado em comparação com os filmes que foram reforçados com 10 % e 15 % em massa de NCCB, observa-se que a deformação reduziu de 8,33 % ($G_{10\%}$) para 13,92 % ($G_{15\%}$) em relação à G_0 . A redução na deformação específica também foi relatada por vários autores, como exemplo Gupta e Mekonnen (2022), que trabalharam com agente de reforço em nanocompósitos.

O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o nanocompósito carregado com 15 % em massa de nanocristais (112,04 MPa), com aumento de ~ 44,52 % em relação ao filme controle. Para os nanocompósitos carregados com 5 % (77,91 MPa) e 10 % (87,26 MPa) em massa de NCCB, o aumento foi de aproximadamente 0,50 % e 12,55 %, respectivamente, em relação à G_0 (Figura 4 – E).

A alta resistência mecânica em materiais puros geralmente resulta em uma baixa tenacidade. No entanto, a introdução de nanomateriais, como fase dispersa, tem o potencial de aumentar a tenacidade do material sem comprometer sua resistência mecânica. Este fenômeno foi investigado no presente estudo, em que a adição de NCCB à matriz de gelatina resultou em um aumento médio de 23,69 % na tenacidade dos nanocompósitos. Essa melhoria foi particularmente mais intensa nos nanocompósitos carregados com teores de 5 % e 10 % em massa de nanocristais (Figura 4 – F).

Conclusão

Os NCCB foram distribuídos uniformemente nas dispersões filmogênicas, analisados a partir das micrografias de superfície (MEV).

A adição de NCCB, no geral, alterou as propriedades mecânicas dos nanocompósitos. E a partir dos valores obtidos de propriedades mecânicas, constata-se que os nanocristais percolaram na matriz com um teor de 10 % em massa.

É importante destacar que os nanocristais foram obtidos a partir de biomassa residual, seguindo as tendências da bioeconomia circular. Os resultados obtidos têm implicações nos esforços recentes da comunidade científica para progredir nos estudos, como um todo, e analisar se os plásticos convencionais podem ser substituídos por compósitos biodegradáveis. Isso é particularmente relevante no ponto de vista econômico e, no contexto ambiental, demonstra ser uma opção sustentável.

Agradecimentos

A UniRV-PIBIC pela concessão de bolsa e ao Programa de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde.

Referências Bibliográficas

- FENG, L.; ZHANG, M.; HUA, Y.; ZHU, P.; TANG, Y. Enhanced mechanical and thermal properties while maintaining transparency of epoxy resin film by introducing shear-oriented cellulose nanocrystals. **Progress in Organic Coatings**, v. 182, n. 107683, 2023.
- GUPTA, A.; MEKONNEN, T. H. Cellulose nanocrystals enabled sustainable polycaprolactone based shape memory polyurethane bionanocomposites. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 611, p. 726–738, 2022.
- LEITE, L. S. F.; BILATTO, S.; PASCHOALIN, R. T.; SOARES, A. C.; MOREIRA, F. K. V.; OLIVEIRA JR., O. N.; MATTOSO, L. H. C.; BRAS, J. Eco-friendly gelatin films with rosin-grafted cellulose nanocrystals for antimicrobial packaging. **International Journal of Biological Macromolecules**, vol. 165, parte B, p. 2974–2983, 2020.
- LUO, Q., HOSSEN, M. A., ZENG, Y., DAI, J., LI, S., QIN, W., LIU, Y. Gelatin-based composite films and their application in food packaging: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 313, n. 110762, 2022.
- OYEOKA, H. C.; EWULONU, C. M.; NWUZOR, I. C.; OBELE, C. M.; NWABANNE, J. T. Packaging and degradability properties of polyvinyl alcohol/gelatin nanocomposite films filled water hyacinth cellulose nanocrystals. **Journal of Bioresources and Bioproducts**, v. 6, p.168–185, 2021.
- RANA, A. K.; FROLLINI, E.; THAKUR, V. K. Cellulose nanocrystals: Pretreatments, preparation strategies, and surface functionalization. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 182, p.1554 – 1581, 2021.
- SANCHES, A. O.; RICCO, L. H. S.; MALMONGE, L. F.; SILVA, M. J. DA; SAKAMOTO, W. K.; MALMONGE, J. A. Influence of cellulose nanofibrils on soft and hard segments of polyurethane/cellulose nanocomposites and effect of humidity on their mechanical properties. **Polymer Testing**, v. 40, p. 99–105, 2014.