

## Propriedades mecânicas de bionanocompósitos para uso em embalagens

Estêvão Martins Ribeiro de Faria<sup>1</sup>, Edson Roberto da Silva<sup>2</sup>, Darlan Marques da Silva<sup>3</sup>, Rodrigo Francisco Borges de Lourenço<sup>4</sup>, Warley Augusto Pereira<sup>5</sup>, Fabíola Medeiros da Costa<sup>6</sup>

<sup>1</sup>Graduando, Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde, PIVIC.

<sup>2</sup>Prof. Me. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

<sup>3</sup>Prof. Me. da Faculdade de Engenharia de Produção, Universidade de Rio Verde.

<sup>4</sup>Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

<sup>5</sup>Prof. Dr. da Faculdade de Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde.

<sup>6</sup>Orientadora, 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. Hidélberto Matos Silva

Prof. Dr. Fábio Henrique Baia

Profa. Dra. Muriel Amaral Jacob

Prof. Dr. Matheus de Freitas Souza

Prof. Dr. Warley Augusto Pereira

### Fomento:

Programa PIBIC/PIVIC UniRV/CNPq 2022-2023

**Resumo:** As aplicações de embalagens de alimentos estão em constante evolução devido à conscientização do consumidor e às preocupações com a segurança. Vários materiais naturais e sintéticos podem ser incorporados em filmes de HPMC para melhorar a estabilidade mecânica. Portanto, nanocristais foram isolados de celulose bacteriana (NCCB) e estudados como reforço para bionanocompósitos à base de HPMC. Foi calculado e avaliado o teor de nanocristal no limiar de percolação na resistência à tração, módulo de elasticidade, deformação específica, limite de escoamento e tenacidade. A partir da microscopia eletrônica de varredura foi analisada a dispersão dos NCCB na matriz. Os resultados deste estudo mostraram que os NCCB produziram filmes com resistência à tração máximo de 75,31 MPa; módulo de elasticidade variando de 2,79 a 3,46 GPa; o maior valor de limite de escoamento foi de 60,47 MPa; e a tenacidade com aumento médio de 177,41 %. Os NCCB dispersaram uniformemente na matriz e percolaram com teor de 8,5 % em massa. No entanto, mais pesquisas serão necessárias para demonstrar a possibilidade de aplicação industrial desses filmes bionanocompósitos como embalagens para alimentos, já que os NCCB desempenharam um papel eficaz na melhoria das propriedades mecânicas.

**Palavras-Chave:** Biopolímeros. Nanocristais. Bioeconomia circular.

### *Mechanical properties of bionanocomposites for use in packaging*

**Abstract:** Food packaging applications are constantly evolving due to consumer awareness and safety concerns. Various natural and synthetic materials can be incorporated into

*HPMC films to improve mechanical stability. Therefore, nanocrystals were isolated from bacterial cellulose (NCCB) and studied as reinforcement for HPMC-based bionanocomposites. The nanocrystal content at the percolation threshold was calculated and evaluated in terms of tensile strength, modulus of elasticity, specific deformation, yield strength and toughness. Using scanning electron microscopy, the dispersion of NCCB in the matrix was analyzed. The results of this study showed that NCCB produced films with a maximum tensile strength of 75.31 MPa; modulus of elasticity ranging from 2.79 to 3.46 GPa; the highest yield limit value was 60.47 MPa; and tenacity with an average increase of 177.41%. The NCCBs dispersed uniformly in the matrix and percolated with a content of 8.5% by mass. However, further research will be needed to demonstrate the possibility of industrial application of these bionanocomposite films as food packaging, as NCCBs have played an effective role in improving mechanical properties.*

**Keywords:** Biopolymers. Nanocrystals. Circular bioeconomy.

### Introdução

As embalagens de alimentos desempenham um papel importante na manutenção dos atributos básicos dos alimentos, como cor, temperatura, sabor, textura, qualidade do produto alimentar, aumento da vida própria e, conseqüentemente, redução do desperdício de alimentos. As principais causas de deterioração dos alimentos, como oxidação e deterioração microbiana, podem ser evitadas a partir de um bom sistema de embalagem de alimentos que resultará em aumento da qualidade e vida útil dos alimentos (Nehra; Chauhan, 2021).

Segundo Rana; Frollini; Thakur (2021), mais de 30 % da produção mundial de plástico é utilizada como materiais de embalagens. Os 47 % desse percentual são representados por bioplásticos. Curiosamente, o setor alimentar representa mais de 75 % das aplicações de bioplástico como material de embalagem. No entanto, os materiais de embalagem à base de biopolímeros não são amplamente utilizados para embalagens de alimentos, principalmente devido às suas limitadas propriedades mecânicas, bem como ao alto custo de produção. Para superar tais limitações, o uso de materiais compostos tem atraído a atenção como uma alternativa aos polímeros.

A medida que a pesquisa de biopolímeros progrediu, a nanotecnologia foi incorporada a esses materiais de embalagem para formar um material bionanocompósito como um material de embalagem alternativo sustentável (Nehra; Chauhan, 2021).

A nanocelulose é um nanomaterial de alto desempenho do século XXI com propriedades estruturais e físicas interessantes que têm atraído pesquisadores e, conseqüentemente, levado a um aumento na demanda entre as indústrias para o desenvolvimento de produtos de valor agregado à base de celulose. Algumas das propriedades excepcionais notáveis da nanocelulose incluem, controle de morfologia, alta área superficial específica e, mais importante, sustentabilidade. A nanocelulose consiste principalmente em domínios cristalinos de celulose que são de três tipos diferentes, dependendo do grau de cristalinidade e da morfologia desses segmentos cristalinos: nanocristais de celulose, nanofibras de celulose e celulose bacteriana (Razavi *et al.*, 2020).

Os nanocristais de celulose atuam como reforço em polímeros biodegradáveis, interagindo com a matriz principalmente para favorecer propriedades mecânicas. Essa mudança permite uma gama mais ampla de utilização desses materiais, principalmente na indústria de embalagens (Gupta; Mekonnen, 2022).

A hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) é um polímero sintético derivado da celulose. A modificação química envolve a introdução de grupos de hidroxipropil e metil em cadeias de celulose. Essas modificações conferem à HPMC várias propriedades úteis, tornando-a uma escolha versátil em uma variedade de aplicações. A HPMC é considerada segura para uso em produtos alimentícios e farmacêuticos e é amplamente regulamentado em diferentes países para garantir sua qualidade e segurança (Razavi *et al.*, 2020).

No presente estudo foram desenvolvidos filmes à base de HPMC com incorporação de nanocristais de celulose bacteriana (NCCB) com intuito de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. A celulose bacteriana utilizada foi proveniente de resíduos de uma indústria de curativos.

### Material e Métodos

Na extração de nanocristais de celulose bacteriana e na síntese de filmes foram utilizados os seguintes materiais: HPMC Methocel® K4M (CAS 9004-65-3), doação pela Danisco Brasil Ltda, razão média de metoxil/hidroxipropil: 2,26 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 foi utilizada água Milli-Q deionizada (Millipore Corp., EUA, resistividade de 18,2 MΩ).

### Métodos

A primeira etapa foi a 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. A concentração de NCCB foi determinada medindo a quantidade de sólidos totais após secagem em estufa a 70 °C por 24 horas.

Na segunda etapa os bionanocompósitos foram preparados misturando-se a solução de nanocristais com solução de biopolímero na quantidade calculada pelo limiar de percolação mediante 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/cm<sup>3</sup> para nanocristais de celulose (Rana; Frollini; Thakur, 2021). Para a HPCM a densidade foi de 1,39 g/cm<sup>3</sup>. Assim, a razão mássica dos NCCB e da HPMC foi de aproximadamente 8,5 %. Logo, neste estudo foi trabalhado com variação de nanocristais ± 5% em relação ao teor no limiar de percolação.

Para o preparo do bionanocompósito, HPMC e água destilada foram agitadas magneticamente por 24 h, a temperatura ambiente. Após, a solução de nanocristais foi adicionada, e a mistura permaneceu em 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 bionanocompósitos contendo 3,5, 8,5 e 13,5 % em massa de solução de nanocristais na HPMC e assim designados H<sub>3,5%</sub>, H<sub>8,5%</sub> e H<sub>13,5%</sub>. O filme controle, sem dispersão de nanocristais, foi denominado H<sub>0</sub>.

Na terceira etapa os filmes foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), usando um Microscópio Eletrônico de Varredura EVO LS15 (Zeiss, Alemanha). Esta análise tem 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/m<sup>3</sup>), 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, HPMC, foram por ponte química a partir de ligações de hidrogênio, como pode ser observado na Figura 1.

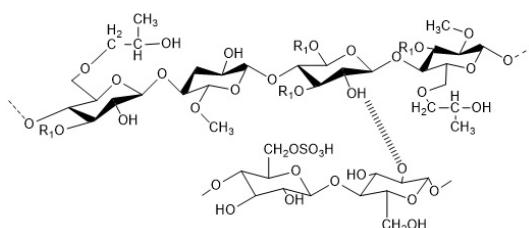


Figura 1 - Estrutura química da HPMC ligada com nanocristal de celulose  
Fonte: autoria própria

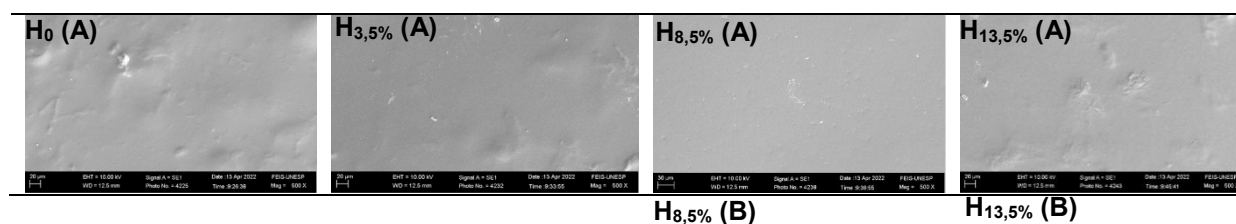
Os filmes bionanocompósitos à base de HPMC apresentaram as seguintes características: são macroscopicamente contínuos, não exibiram falhas visíveis, uniformes em cor e textura em toda a sua extensão, transparentes e flexíveis o suficiente para serem facilmente manipulados e removidos da superfície do substrato sem comprometer a sua integridade. A Figura 3 ilustra uma imagem digital do filme de HPMC reforçado com NCCB.



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

### Microscopia eletrônica de Varredura (MEV)

Filmes de HPMC puro e nanocompósitos com várias teores de NCCB foram sintetizados pelo processo de *casting*. A distribuição homogênea dos nanocristais de celulose bacteriana (NCCB) na matriz composta de HPMC foi analisada utilizando a microscopia eletrônica de varredura (MEV), conforme ilustrado na Figura 3. Foram examinadas tanto as superfícies das amostras (Figura 3A) quanto as superfícies após a fratura, que foram submetidas ao teste de tração mecânica (Figura 3B).





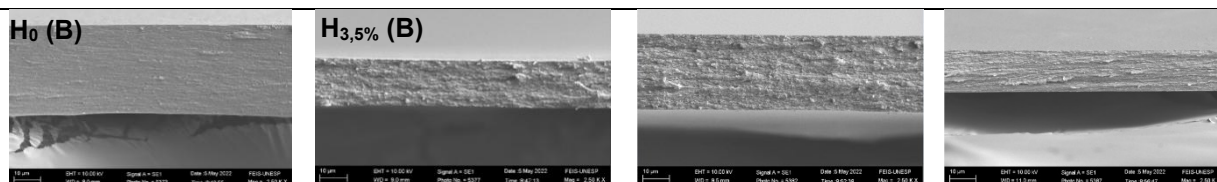


Figura 3 - Micrografias de superfície (A) e de fratura mecânica (B) dos filmes puro e nanocompósitos a base de HPMC

Fonte: autoria própria

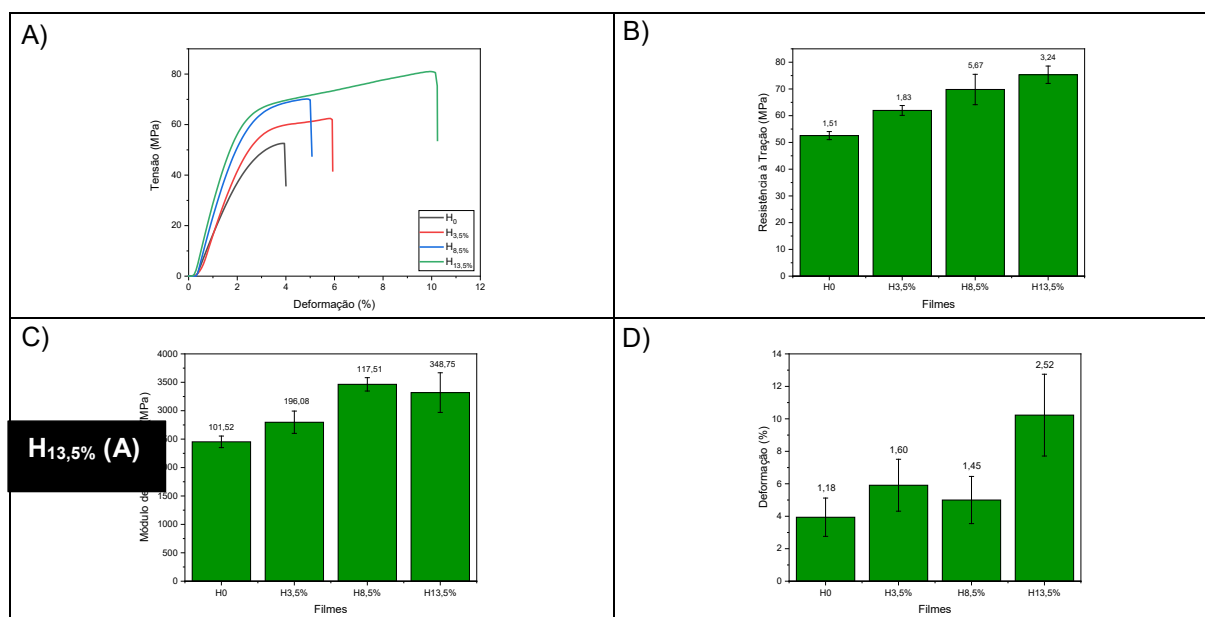
Os filmes à base de HPMC, com diferentes teores de NCCB, apresentaram superfícies lisas e uniformes. Notou-se, após a adição de NCCB, pequenos pontos brancos espalhados aleatoriamente nas superfícies das amostras. Aparentemente, a quantidade desses pontos aumentou à medida que o teor de NCCB aumentou, sugerindo que esses pontos podem ser dos nanocristais de celulose. No entanto, ao examinar as imagens microscópicas, não foram encontrados sinais de aglomeração de nanocristais. Isso indica que as nanocristais de celulose se dispersaram eficazmente na matriz de gelatina.

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

As superfícies dos filmes na fratura mecânica mostrou-se uma estrutura compacta e densa. Portanto, os NCCB desempenharam o papel de material de preenchimento dentro da matriz.

### 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 bionanocompósitos, que foram analisadas a partir do ensaio mecânico de tração.



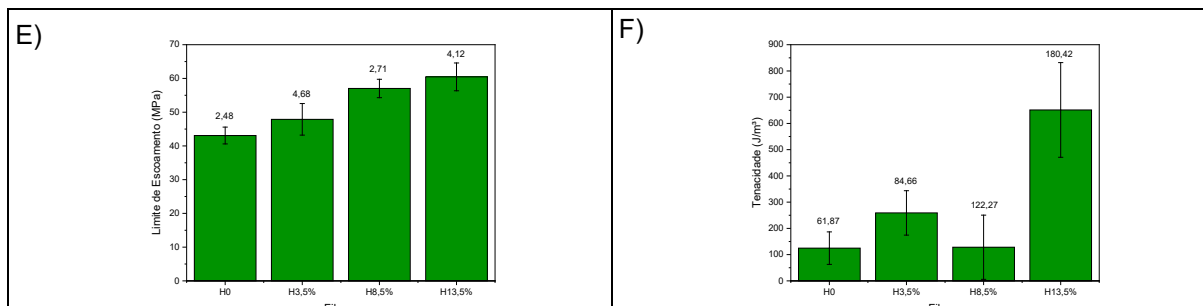


Figura 4 - Propriedades mecânicas dos filmes à base de HPMC puros e bionanocompósitos; (A) curvas representativas tensão-deformação; (B) resistência à tração; (C) módulo de elasticidade (D) deformação específica; (E) limite de escoamento; e, (F) tenacidade  
Fonte: autoria própria

A resistência à tração e o módulo de elasticidade foram aprimorados devido à presença de NCCB. A resistência à tração foi aumentada de 52,56 MPa para aproximadamente 61,97 MPa com o aumento do teor de NCCB de zero para 3,5 %. Ao incorporar 8,5 % e 13,5 % em massa de NCCB teve um aumento de 32,80 % e 43,26 %, respectivamente, em relação à matriz de HPMC pura. Segundo Gupta; Mekonnen (2022), a incorporação de nanocristais na matriz polimérica reduz a mobilidade da matriz, resultando na rigidez do compósito. O nanocristal também pode atuar como agente de nucleação, que em última análise promove a cristalização.

O módulo aumentou de 2,45 GPa para cerca de 2,8 GPa (14,4 %) com o aumento gradual do teor de NCCB de zero para 3,5 %. E com a incorporação de 8,5 % e 13,5 % em massa de NCCB, houve um aumento de 41,23 % e 35,29 %, respectivamente, em relação à  $H_0$ . Razavi *et al.* (2020) também relataram que as partículas anisotrópicas, como as dos nanocristais de celulose, permitem diminuir o limiar de percolação, o que é de grande importância ao proporcionar uma interface com rigidez mecânica para evitar a coalescência.

É geralmente observado que propriedades como resistência à tração e deformação específica têm uma relação inversa quando se trata de agente reforço incorporado à matriz biopolimérica (Gupta; Mekonnen, 2022). Porém, os NCCB impactaram no aumento da deformação dos filmes. Por exemplo, ao comparar o filme não reforçado com aqueles que foram reforçados com teores de 3,5 %, 8,5 % e 15 % em massa de NCCB, observa-se que a deformação específica foi de 5,91 %, 5,0 % e 10,23 %, respectivamente. Esse aumento na deformação específica também foi apresentado no trabalho de Leite *et al.* (2020).

O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o bionanocompósito carregado com 13,5 % em massa de nanocristais (60,47 MPa), com aumento de ~ 40,35 % em relação ao filme controle. Para os bionanocompósitos carregados com 3,5 % (47,88 MPa) e 8,5 % (57,03 MPa) em massa de NCCB, o aumento foi de aproximadamente 11,13 % e 32,36 %, respectivamente, em relação à  $H_0$ .

A tenacidade representa uma importante propriedade mecânica que descreve a capacidade de um material absorver energia antes de fraturar. O valor da tenacidade aumentou de aproximadamente 124,81 J/m³ para cerca de 259,06 J/m³ com o teor de NCCB de zero para 3,5 %. E ao incorporar 13,5 % em massa de NCCB, aumentou para 651,45 %, com acréscimo de 421,96 % em relação à  $H_0$ . Materiais compósitos frequentemente exibem alta tenacidade devido à capacidade de distribuir a energia de deformação ao longo de várias regiões.

### Conclusão

As micrografias de superfície (MEV) revelaram que os NCCB foram uniformemente dispersos nas matrizes dos filmes.

A incorporação de NCCB modificou as propriedades mecânicas dos bionanocompósitos. Com base nos resultados das propriedades mecânicas, observa-se que os nanocristais percolaram na matriz com uma concentração de 8,5 % em massa. Vale ressaltar que os nanocristais foram obtidos a partir de resíduos de biomassa, alinhando-se com as diretrizes da bioeconomia circular. A proposta

apresentada neste trabalho tem como meta estabelecer um processo aprimorado para criar uma embalagem com base em princípios de sustentabilidade, preservando características comparáveis às das embalagens convencionais.

#### Agradecimentos

Ao programa de Iniciação Científica da Universidade de Rio Verde/GO.

#### Referências Bibliográficas

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.

NEHRA, P.; CHAUHAN, R. P. Eco-friendly nanocellulose and its biomedical applications: current status and future prospect. **Journal of Biomaterials Science**, Polymer Edition, v. 32, n. 1, 112–149, 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.

RAZAVI, M. S.; GOLMOHAMMADI, A.; NEMATOLLAHZADEH, A.; FIORI, F.; ROVERA, C.; FARRIS, S. Preparation of cinnamon essential oil emulsion by bacterial cellulose nanocrystals and fish gelatin. **Food Hydrocolloid**, v. 109, n. 106111, 2020.

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.