

Filmes para embalagens a base de gelatina e diferentes percentuais em massa de celulose vegetal

Estêvão Martins Ribeiro de Faria¹, Darlan Marques da Silva², Edson Roberto da Silva³, Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha⁴, Warley Augusto Pereira⁵, Fabíola Medeiros da Costa⁶

¹Graduando (Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO, aluno de Iniciação Científica – PIVIC)

²Professor (mestre, Engenharia de Produção, Universidade de Rio Verde/GO)

³Professor (mestre, Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO)

⁴Professora (doutora, Ciências Biológicas, Universidade de Rio Verde/GO)

⁵Professor (doutor, Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO)

⁶Orientadora (doutora, Universidade de Rio Verde, fabiola@unirv.edu.br)

Reitor:

Prof. Dr. 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 2023-2024

Resumo: O aumento da população humana, a alta utilização de materiais de embalagens plásticas à base de petróleo, o aumento dos requisitos de energia verde e as questões ambientais são atribuídas à fabricação e desenvolvimento de novos materiais funcionais de base biológica. Os filmes para embalagens foram obtidos pelo método *casting*. Análises morfológica e propriedades mecânicas foram avaliadas. O percentual em massa de gelatina foi pré-estabelecido, pois foi estudado em outro trabalho do grupo, e variados percentuais em massa de celulose da casca de milho foram analisados, como agente de reforço. Após a adição de diferentes percentuais em massa de celulose vegetal, quase todos os filmes compostos permaneceram transparente. Porém, percentuais de celulose vegetal acima de 0,4 % em massa mostrou um pequeno desvio da luz. O melhor resultado das propriedades de resistência mecânica foi para o filme composto GC_{0,2%}. Assim, valores superiores de 0,2 % em massa de celulose, não mostrou viabilidade para a resistência mecânica. Espera-se com este estudo contribuir para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos utilizando resíduos agrícolas, aspecto importante para uma bioeconomia circular.

Palavras-Chave: Bioeconomia circular.
Reforço. Resíduos agrícolas.

Packaging films based on gelatin and different percentages of vegetable cellulose by mass

Abstract: The increasing human population, the high use of petroleum-based plastic packaging materials, the increasing requirements for green energy and environmental issues are attributed to the manufacturing and development of new

bio-based functional materials. The packaging films were obtained by the casting method. Morphological analyses and mechanical properties were evaluated. The mass percentage of gelatin was previously established, as it was studied in another work of the group, and varied mass percentages of corn husk cellulose were analyzed as a reinforcing agent. After the addition of different mass percentages of vegetable cellulose, almost all composite films remained transparent. However, percentages of vegetable cellulose above 0.4 % by mass already show a small deviation of light. The best result of mechanical resistance properties was for the composite film GC_{0.2%}. Thus, values higher than 0.2% by mass of cellulose did not show viability for mechanical resistance. This study is expected to contribute to the development of new technologies and processes using agricultural waste, an important aspect for a circular bioeconomy.

Keywords: Circular bioeconomy. Reinforcement. Agricultural waste.

Introdução

O aumento da população humana, a alta utilização de materiais de embalagens plásticas à base de petróleo, o aumento dos requisitos de energia verde e as questões ambientais são atribuídas à fabricação e desenvolvimento de novos materiais funcionais de base biológica (Chen et al., 2023). Portanto, o desenvolvimento de materiais de embalagem biodegradáveis e sustentáveis tornou-se uma preocupação crescente, devido aos impactos negativos das embalagens tradicionais atualmente presentes no meio ambiente. Assim, melhorias significativas foram atribuídas à síntese de materiais de base biológica ecologicamente corretos, econômicos e sustentáveis, que exibem características notáveis e funcionalidades potenciais, amplamente influenciadas pelo aumento das emissões de gases de efeito estufa (Chawla et al., 2023). Entre todos os polímeros naturais, devido à sua presença em abundância, os materiais à base de celulose são alternativas potenciais aos materiais poliméricos à base de petróleo (Chen et al., 2020).

Entre os materiais de base biológica, os mais abundantes são os materiais de fibra vegetal. A celulose é o principal componente da parede celular vegetal e um tipo de macromolécula biológica que é insolúvel em água e solventes orgânicos em geral. A celulose tem muitas vantagens, como não tóxica, fácil degradação, alto rendimento, curto ciclo de crescimento, etc (Chen et al., 2023).

Na última década, os resíduos lignocelulósicos provenientes de práticas agrícolas e industriais, atualmente descartados, utilizados como ração animal ou como fonte de energia, têm sido citados como uma fonte abundante e renovável de matérias-primas ecologicamente corretas. Esses resíduos são um potencial material primário alternativo para síntese de polímeros e biomateriais. Assim, este é um aspecto importante para uma bioeconomia circular bem-sucedida do futuro (Briones et al., 2020; Joshi; Meher; Poluri, 2020; Chen et al., 2023).

Outro biopolímero muito utilizado na síntese de filmes para embalagens plástica é a gelatina. Ela é produzida a partir de vários subprodutos animais e possui fortes propriedades mecânicas. Na indústria de alimentos, as propriedades funcionais da gelatina, incluindo sua capacidade de ligação à água, capacidade de formação de filme e tendência emulsificante, tornaram-na uma candidata promissora para embalagens de alimentos (Riahi et al., 2021; Luo et al., 2022).

Assim, o objetivo deste estudo foi desenvolver filmes para embalagens, usando a gelatina como matriz, com percentuais pré-estabelecidos em outro trabalho do grupo, e variados percentuais em massa de celulose da casca de milho, como agente de reforço. Para a comprovação da eficiência destes filmes, as amostras foram submetidas a análises morfológica e mecânica.

Material e Métodos

Material

Na extração de celulose da casca de milho e na síntese de filmes foram utilizados os seguintes materiais: gelatina (CAS 9000-70-8), Dinâmica Química Contemporânea, Brasil, NaOH 5%, H₂O₂ 25%, Êxodo Científica, Brasil; e, cascas de milho doadas por empresa do Sudoeste Goiano.

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

Métodos

Obtenção de celulose da casca de milho

As cascas de milho foram doadas por empresa da região que utiliza o milho como matéria-prima para a produção de seus produtos. As amostras foram lavadas com água destilada para remover a sujeira e os detritos. Em seguida, as amostras foram cortadas em tamanhos uniformes e secas a 55 °C por 48 horas usando estufa de recirculação de ar. As amostras de casca de milho secas foram então moídas e separadas em peneiras (tamanho de 60 mesh), usando um moedor mecânico (moinho tipo Willye TE-680).

Ao passo, a celulose do pó de casca de milho foi extraída por meio da aplicação de processos de deslignificação. Resumidamente, a palha de milho em pó (10 g) foi embebida em 200 mL de água deionizada (70 °C) por 4 h para eliminar as frações solúveis da palha de milho. A fração insolúvel foi então filtrada e seca a 55 °C. A amostra obtida foi submetida a tratamento alcalino para deslignificação e purificação da celulose. Neste processo, a amostra foi tratada com NaOH 5% com uma proporção de fibra para solução de 1:20 à temperatura ambiente (25 °C) por 2 h sob agitação constante e vigorosa. O branqueamento da celulose foi realizado utilizando peróxido de hidrogênio (25 %) e hidróxido de sódio (5 %) na proporção de 1:1 a 45 °C por 2 h com relação fibra/solução de 1:20.

Preparação do filme

O filme foi fabricado empregando um processo de *casting*, conforme Figura 1. Primeiramente a gelatina foi intumescida em água destilada por 1 h, após foi aquecida em banho maria a temperatura de até 50 °C sob agitação. Quando atingida a temperatura de 50 °C, o aquecimento foi desligado e a solução foi deixada sob agitação até atingir a temperatura de 30 °C. Em seguida o pó de celulose de casca de milho foi disperso na solução de gelatina usando um agitador magnético por 20 min para obter uma solução filmogênica. Ao passo, essa mistura foi submetida ao processo de desgaseificação. Assim, a mistura coloidal formadora de filme foi então despejada em um molde de poliestireno de 30 × 30 cm de dimensão, permanecendo até a secagem total a temperatura ambiente. Após, os filmes foram então retirados do suporte. Portanto, foram obtidos vários filmes contendo 2 % em massa de gelatina com 0,2, 0,4 e 0,6 % em massa de celulose de casca de milho e assim designados GC_{0,2%}, GC_{0,4%} e GC_{0,6%}, conforme descrito na Tabela 1. E a especificação G é para a amostra controle.

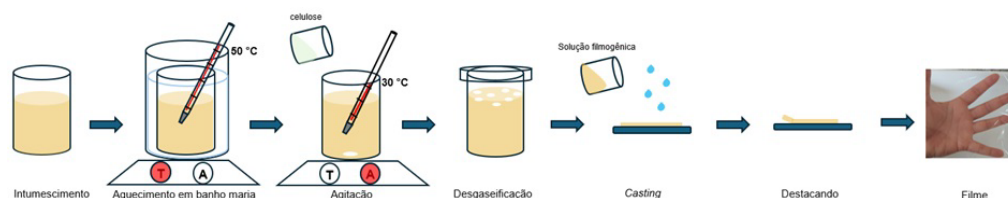


Figura 1 - Esquema simplificado para produção de filmes

Fonte: Autoria própria

Tabela 1 – Composição dos filmes

Siglas	Gelatina (% m)	Celulose da casca de milho (% m)
G	2	-
GC _{0,2%}	2	0,2
GC _{0,4%}	2	0,4
GC _{0,6%}	2	0,6

Fonte: Autoria própria

Comportamento mecânico

As propriedades mecânicas, resistência à tração (MPa), módulo de elasticidade (GPa), deformação na ruptura (%), tensão de escoamento (MPa) e tenacidade (J/m³), dos filmes foram determinadas a partir da curva tensão-deformação resultante do ensaio de tração. O ensaio foi realizado em máquina de ensaio universal 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. Os filmes foram cortados em uma largura e comprimento de 5 mm e 22 mm, respectivamente, e cada amostra foi testada no mínimo 5 vezes à temperatura de 25 °C e umidade relativa 50 %. O teste foi considerado válido quando a quebra do filme ocorreu na região da área útil.

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).

Resultados e Discussão

Caracterização morfológica dos filmes

As características visuais dos filmes compostos foram registradas por meio de uma câmera. Após a adição de diferentes percentuais em massa de celulose vegetal, praticamente todos os filmes compostos permaneceram transparente, conforme mostrado na Figura 2. Porém, percentuais de celulose vegetal acima de 0,4 % em massa já mostra um pequeno desvio da luz.



Figura 2 - Fotos da aparência de diferentes filmes: G, GC_{0,2%}, GC_{0,4%} e GC_{0,6%}

Fonte: Autoria própria

Propriedades mecânicas

A Figura 3 apresenta as curvas representativas de tensão vs deformação e propriedades mecânicas (resistência à tração, módulo de Young, deformação na ruptura, limite de escoamento e tenacidade) dos filmes puros e compostos, que foram analisadas a partir do ensaio mecânico de tração.

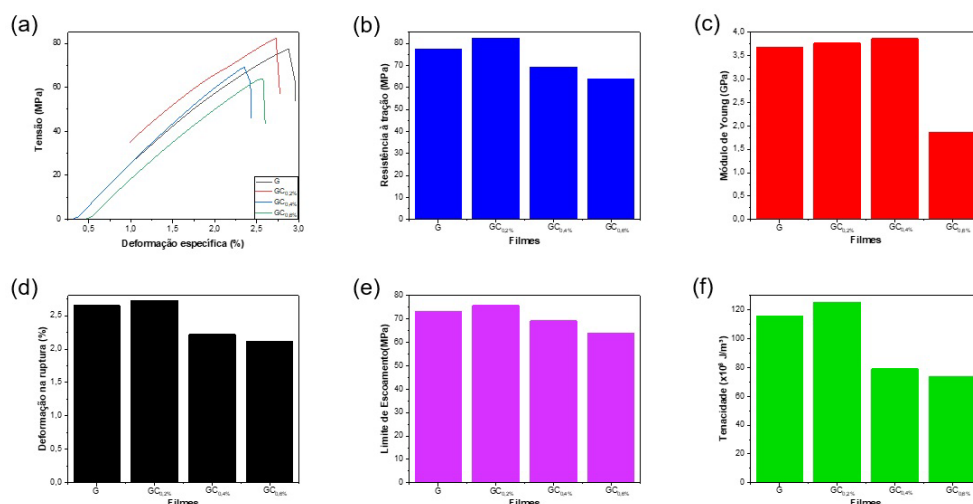


Figura 3 - Curvas tensão vs deformação específica (a) e propriedades mecânicas (b-f) (Resistência à tração (b), Módulo de Young (c), Deformação específica na ruptura (d), Limite de Escoamento (e) e Tenacidade (f)) de filmes puros e associados com celulose vegetal

Fonte: Autoria própria

Resistência mecânica e extensibilidade adequadas são necessárias para manter a integridade e as propriedades dos alimentos dentro da embalagem durante o processamento, transporte, distribuição, varejo e armazenamento. A resistência à tração do filme controle (G) foi 77,47 MPa. Para

os filmes que foram incorporados 0,2, 0,4 e 0,6 % em massa de celulose da casca de milho foi obtido os seguintes resultados, 82,39 ($GC_{0,2\%}$), 69,30 ($GC_{0,4\%}$) e 63,93 MPa ($GC_{0,6\%}$). A celulose vegetal no filme atuou como um agente de reticulação para limitar o movimento dos grupos do biopolímero da matriz, melhorando as propriedades mecânicas (Ali et al., 2024). Porém, à medida que o conteúdo de partículas de celulose vegetal aumentou, a resistência da interface gelatina e celulose diminuiu devido ao aumento de defeitos de interface, e a resistência à tração do filme composto diminuiu (Lou; Chen; Zhang, 2024). O melhor resultado desta propriedade foi para o filme composto $GC_{0,2\%}$, apresentando um aumento de ~ 6,35 % em relação ao G. Assim, valores superiores de 0,2 % em massa de celulose, não mostrou viabilidade para a resistência mecânica.

A mesma tendência foi também observada para os valores do Módulo de Young. Com a incorporação de 0,2 % em massa de celulose vegetal, houve um aumento de 2,45 % em relação a G, e de 5,00 % $GC_{0,3\%}$ C em relação à G.

A matriz trabalhada tem uma resistência à tração alta e baixa deformação específica, já que estas propriedades são antagônicas. A média percentual foi de aproximadamente 2,44 %. Os baixos valores percentuais de deformação na ruptura já foram relatados em vários trabalhos, os autores concluíram que as fortes interações entre o enchimento e a matriz do filme podem limitar o movimento da matriz e, conseqüentemente, causar uma diminuição da propriedade (Haghighi et al., 2021).

O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o filme $GC_{0,2\%}$ (75,73 MPa), com aumento de ~ 3,38 % em relação ao filme controle G (73,25 MPa). Para os filmes $GC_{0,4\%}$ e $GC_{0,6\%}$, os valores obtidos foram 69,29 e 63,93 MPa, respectivamente.

O valor da tenacidade aumentou de aproximadamente $116,013 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ para cerca de $125,49 \times 10^6 \text{ J/m}^3$ de G para $GC_{0,2\%}$. Os filmes $GC_{0,4\%}$ e $GC_{0,6\%}$ apresentaram valores de tenacidade de aproximadamente 79,31 e $73,97 \times 10^6 \text{ J/m}^3$, respectivamente. E a maior valor de tenacidade encontrada foi para o filme composto $GC_{0,2\%}$.

Conclusão

Após a adição de diferentes percentuais em massa de celulose vegetal, praticamente todos os filmes compostos permaneceram transparente. Os melhores resultados encontrados para a resistência mecânica à tração, módulo de Young e tenacidade foi para o filme composto $GC_{0,2\%}$. O maior valor do limite de escoamento obtido foi também para o filme $GC_{0,2\%}$ (75,73 MPa), com aumento de ~ 3,38 % em relação ao filme controle G. A média percentual de deformação na ruptura foi aproximadamente 2,44 %.

O avanço das embalagens de alimentos biodegradáveis estimulou a demanda pelo aproveitamento de resíduos agropecuários para a produção de materiais biopoliméricos. A casca de milho é um dos materiais mais subutilizados, sendo uma fonte abundante de celulose. Portanto, este estudo contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos utilizando resíduos agrícolas.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

ALI, M. S.; HO, T. C.; PARK, J-S.; HAN, J-M.; SURENDHIRAN, D.; LEE, H-J.; ZHANG, W.; CHUN, B-S. Fabrication of smart film based on fish gelatin incorporating phycoerythrin and cellulose nanofibrils to monitor fish freshness. **Food Bioscience**, 59, 104111, 2024.

BRIONES, R.; RODRIGUEZ, J.; LABIDI, J.; CUNNINGHAM, E.; MARTIN, P. Liquefaction of corn husks and properties of biodegradable biopolyol blends. **J. Chem. Technol. Biotechnol.**, 95, 2973–2982, 2020.

CHAWLA, P.; SRIDHAR, K.; KUMAR, A.; SARANGI, P.K.; BAINS, A.; SHARMA, M. Production of nanocellulose from corn husk for the development of antimicrobial biodegradable packaging film. **International Journal of Biological Macromolecules**, 242, 124805, 2023.

CHEN, Q.; XIONG, J.; CHEN, G.; TAN, T. Preparation and characterization of highly transparent hydrophobic nanocellulose film using corn husks as main material. **International Journal of Biological Macromolecules**, 158, 781- 789, 2020.

CHEN, Z.; LI, P.; JI, Q.; XING, Y.; MA, X.; XIA, Y. All-polysaccharide composite films based on calcium alginate reinforced synergistically by multidimensional cellulose and hemicellulose fractionated from corn husks. **Materials Today Communications**, 34, 105090, 2023.

HAGHIGHI, H.; GULLO, M.; LA CHINA, S.; PFEIFER, F.; SIESLER, H. W.; LICCIARDELLO, F.; PULVIRENTI, A. Characterization of bio-nanocomposite films based on gelatin/polyvinyl alcohol blend reinforced with bacterial cellulose nanowhiskers for food packaging applications. *Food Hydrocolloids*, 113, 106454, 2021.

JOSHI, K.; MEHER, M.K.; POLURI, K.M. Fabrication and characterization of bioblocks from agricultural waste using fungal mycelium for renewable and sustainable applications. *Acs appl. Bio mater.* 3, 1884–1892, 2020.

LOU, L.; CHEN, H.; ZHANG, L. Biodegradable gelatin/pectin films containing cellulose nanofibers and biguanide polymers: Characterization and application in sweet cherry packaging. *International Journal of Biological Macromolecules*, 274, 133530, 2024.

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**, 313, 110762, 2022.

RIAH, Z.; PRIYADARSHI, R.; RHIM, J-W.; BAGHERI, R. Gelatin-based functional films integrated with grapefruit seed extract and TiO₂ for active food packaging applications. **Food Hydrocolloids**, 112, 106314, 2021.