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

João Gabriel Medeiros Viana[1], Darlan Marques da Silva[2], Edson Roberto da Silva[3], Nattácia Rodrigues de Araújo Felipe Rocha[4], Warley Augusto Pereira[5], Fabíola Medeiros da Costa[6]

[1]Graduando (Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO, aluno de Iniciação Científica – PIVIC)
[2]Professor (mestre, Engenharia de Produção, Universidade de Rio Verde/GO)
[3]Professor (mestre, Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO)
[4]Professora (doutora, Ciências Biológicas, Universidade de Rio Verde/GO)
[5]Professor (doutor, Engenharia Mecânica, Universidade de Rio Verde/GO)
[6]Orientadora (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: A celulose de resíduos agrícolas tem sido amplamente utilizada em diversas aplicações, como por exemplo em embalagens poliméricas. Neste estudo, foram desenvolvidos filmes à base de gelatina incorporados com celulose da casca de milho. Os filmes foram obtidos pelo método *casting*. Análise morfológica e propriedades mecânicas foram avaliadas. Após a adição de 0,2 % em massa de celulose vegetal em diferentes percentuais em massa de gelatina, os filmes compostos permaneceram transparente. O percentual de biopolímero (gelatina) foi predominante para o aumento nos valores de resistência dos filmes, com 3 % de gelatina apresentando os melhores resultados. Os 0,2 % em massa de celulose contribuiu para o aumento das propriedades de resistência mecânica dos filmes compostos. O estudo contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para a produção de celulose e suas aplicações na indústria de embalagens de alimentos. Além disso, este estudo trabalhou com práticas ecológicas e sustentáveis para a indústria de embalagens de alimentos.

Palavras-Chave: Biopolímero. Resíduo agrícola. Resistência mecânica.

Packaging films with different mass percentages of gelatin and vegetable celulose

Abstract: *Cellulose from agricultural waste has been widely used in several applications, such as polymeric packaging. In this study, gelatin-based films incorporated with cellulose from corn husks were developed. The films were obtained by the casting method. Morphological analysis and mechanical properties were evaluated. After the addition of 0.2% by mass of vegetable*

cellulose in different percentages by mass of gelatin, the composite films remained transparent. The percentage of biopolymer (gelatin) was predominant for the increase in the strength values of the films, with 3% of gelatin presenting the best results. The 0.2% by mass of cellulose contributed to the increase in the mechanical strength properties of the composite films. The study contributes to the development of new technologies and processes for the production of cellulose and its applications in the food packaging industry. In addition, this study worked with ecological and sustainable practices for the food packaging industry.

Keywords: *Biopolymer. Agricultural residue. Mechanical resistance.*

Introdução

Com a crescente preocupação com o meio ambiente, espera-se que um produto seja ecologicamente correto e sustentável. De acordo com essa demanda, os resíduos agrícolas têm sido amplamente utilizados em diversas aplicações, como papel, indústria têxtil, compósitos, construção, móveis e áreas médicas. A utilização de resíduos agrícolas em aplicações técnicas também minimiza o risco de poluição ambiental em grande medida, pois reduz o acúmulo de resíduos agrícolas não gerenciados (Chen et al., 2023).

Os desperdícios agrícolas são definidos como os subprodutos obtidos das operações agrícolas relacionadas com o cultivo ou criação de animais (Briones et al., 2020). Eles são referidos como a maior fonte de celulose do mundo, produzidos em quantidade muito maior em comparação com os polímeros sintéticos e a maioria deles são materiais lignocelulósicos. A produção anual de resíduos agrícolas é de aproximadamente 998 milhões de toneladas, incluindo resíduos de animais, resíduos de processamento de alimentos, resíduos de colheitas e resíduos agrícolas perniciosos (Ratna; Ghosh; Mukhopadhyay, 2022).

Os resíduos agrícolas são biodegradáveis, disponíveis em grande quantidade e de importância limitada no momento. Os resíduos da colheita compreendem várias fibras naturais derivadas de talos de algodão e sorgo, folha de abacaxi, trigo, arroz, cevada, palha de alho, cânhamo, linho, vagens de soja, casca de batata, casca de uva, bagaço, casca de arroz, coco e milho, etc (Briones et al., 2020).

A casca de milho é um material lignocelulósico que representa a casca externa frondosa da espiga do milho à medida que floresce na planta. A maneira comumente usada de descarte é queimá-los ou enterrá-los, o que não é benéfico para as culturas e resulta em poluição e desperdício de recursos (Ratna; Ghosh; Mukhopadhyay, 2022). Cascas de milho e outros resíduos agrícolas podem, portanto, ser utilizados como fonte de fibras naturais para reduzir os efeitos nocivos de materiais não biodegradáveis em criaturas aquáticas e terrestres, minimizando a poluição ambiental e a produção de resíduos (Joshi; Meher; Poluri, 2020; Briones et al., 2020; Chen et al., 2023).

No entanto, a casca de milho também é uma fonte potencial de celulose, contendo de 30 a 50 %, tornando-a uma fonte abundante e renovável. O uso de casca de milho na produção de celulose pode ajudar a reduzir o custo e o impacto ambiental da produção de celulose, além de fornecer uma alternativa renovável e biodegradável aos materiais de embalagem tradicionais à base de petróleo (Ratna; Ghosh; Mukhopadhyay, 2022). A obtenção da celulose purificada a partir da casca de milho envolve tratamentos químicos que consistem em extração alcalina e branqueamento (Lou; Chen; Zhang, 2024).

Um outro biopolímero natural muito utilizado na síntese de filmes é gelatina. Ela é solúvel em água, insípida e incolor, produzida a partir da hidrólise parcial ou total do colágeno, com baixo custo e alta disponibilidade. A gelatina é classificada em dois tipos com base no processo de extração: tipo A, produzida por extração ácida, enquanto a gelatina tipo B é produzida por extração alcalina (Luo et al., 2022).

Assim, o estudo investigou a extração de celulose da casca de milho para desenvolver filme de embalagem biodegradável, usando variados percentuais em massa de gelatina como matriz e celulose extraída da casca do milho como agente reforço. O percentual em massa de celulose vegetal foi em condição pré-estabelecida, a partir de outro trabalho produzido por membros desse grupo. Assim, as características morfológicas e propriedades mecânicas do material composto foram avaliadas.

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%, H_2O_2 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 secas de casca de milho 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 solução foi submetida ao processo de desgaseificação, e 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 0,2 % em massa de celulose de casca de milho e 2, 3 e 4 % em massa de gelatina, e assim designados $G_{2\%}C$, $G_{3\%}C$ e $G_{4\%}C$, respectivamente, conforme descrito na Tabela 1. E a especificação $G_{2\%}$, $G_{3\%}$ e $G_{4\%}$ são para as amostras controles.

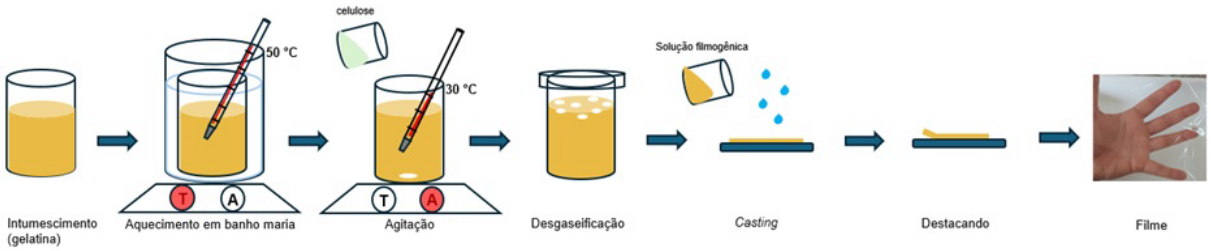

Figura 1 - Esquema simplificado para produção de filmes
Fonte: autoria própria

Tabela 1 – Composição dos filmes

Siglas	Gelatina (% m)	Celulose da casca de milho (% m)
$G_{2\%}$	2	-
$G_{3\%}$	3	-
$G_{4\%}$	4	-
$G_{2\%}C$	2	0,2
$G_{3\%}C$	3	0,2
$G_{4\%}C$	4	0,2

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 representado pela 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 foi 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 0,2 % em massa de celulose vegetal em diferentes percentuais em massa de gelatina, os filmes compostos permaneceram transparente, conforme mostrado na Figura 2.

Figura 2 - Fotos da aparência de diferentes filmes: $G_{2\%}$, $G_{3\%}$, $G_{4\%}$, $G_{2\%}C$, $G_{3\%}C$ e $G_{4\%}C$
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.

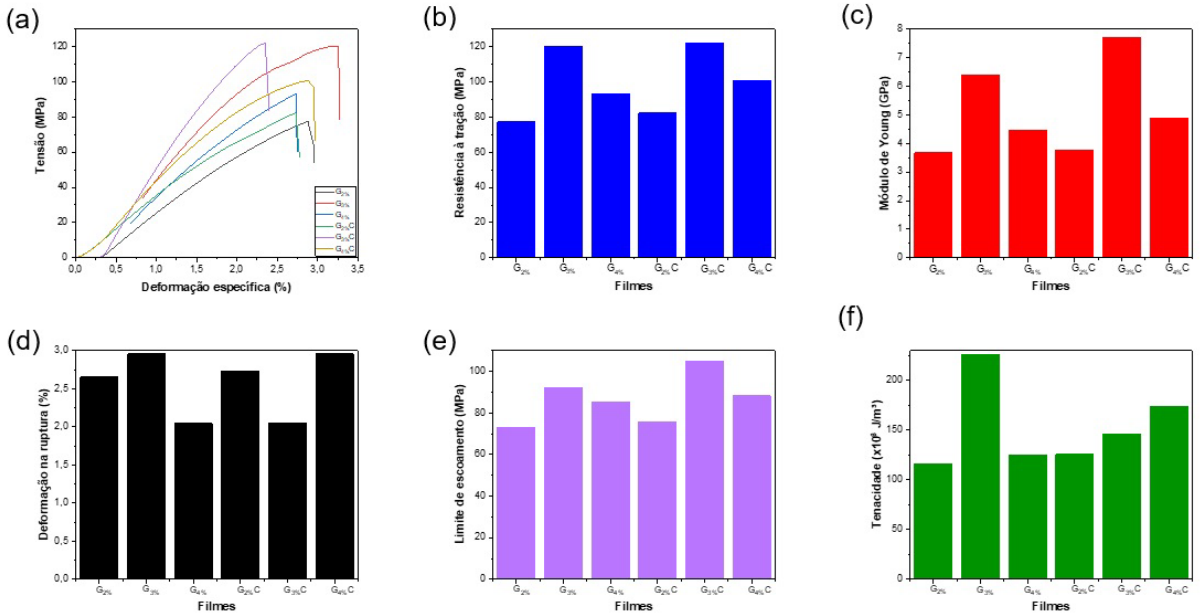

Figura 3 - Curvas tensão *vs* deformação específica (a) e propriedades mecânicas (b-f) (Resistência à tração (b), Módulo de Young (c), Deformação específica na ruptura (d), Limite de Escoamento (e) e Tenacidade (f)) de filmes puros e associados com celulose vegetal
Fonte: autoria própria

A resistência à tração é uma propriedade muito importante a ser analisada em filmes, pois é usada como índice para avaliar o efeito da incorporação de celulose nos filmes compostos. Esta propriedade reflete a capacidade do filme composto de resistir a fatores externos antes da fratura (Lou; Chen; Zhang, 2024). A resistência à tração dos filmes controle, $G_{2\%}$, $G_{3\%}$ e $G_{4\%}$, foram 77,47, 120,05 e 93,20 MPa, respectivamente. Para os filmes que foi incorporado 0,2 % em massa de celulose da casca de milho foi obtido os seguintes resultados, 82,39 ($G_{2\%}C$), 122,18 ($G_{3\%}C$) e 100, 83 MPa ($G_{4\%}C$). É notório que o percentual de biopolímero (gelatina) foi predominante para o aumento nos valores de resistência dos filmes, com 3 % de gelatina apresentando os melhores resultados. Embora a celulose também tenha mostrado efeito positivo na propriedade, mas a diferença foi menor em relação à massa de biopolímero da matriz. O aumento da resistência à tração de $G_{2\%}$ para $G_{2\%}C$ foi de ~ 6,35%, de $G_{3\%}$ para $G_{3\%}C$ foi de ~ 1,78 % e de $G_{4\%}$ para $G_{4\%}C$ foi de ~ 8,19 %. Isso pode ter ocorrido porque as partículas de celulose vegetal interagiram com gelatina e cadeias moleculares de celulose servindo como pontos de reticulação, formando uma estrutura de rede tridimensional. Quando o filme composto foi esticado por uma força, os pontos de reticulação dispersaram a ação da força, de modo que a ação de resistência ao estresse de tração foi aprimorada. Isso indicou que a adição de celulose vegetal ao filme composto melhorou a resistência à tração do filme (Lou; Chen; Zhang, 2024).

A mesma tendência foi também observada para os valores do módulo de Young. Com a incorporação de 0,2 % de celulose vegetal, houve um aumento de 2,47 % de $G_{2\%}$ para $G_{2\%}C$, 20,24 % de $G_{3\%}$ para $G_{3\%}C$ e 9,57% de $G_{4\%}$ para $G_{4\%}C$. Com 3 % em massa de gelatina o valor encontrado foi de 6,4 GPa, o qual apresentou um aumento de ~ 73,83 % em relação à $G_{2\%}$ e ~ 43,33 % em relação à $G_{4\%}$. Já, com 4 % em massa de gelatina, o aumento foi de ~ 21,25 % em relação à $G_{2\%}$.

A matriz trabalhada tem uma resistência à tração alta e baixa deformação na ruptura, já que estas propriedades são antagônicas. A média percentual de deformação na ruptura foi de 2,56 % e não houve muita diferença no percentual de deformação dos filmes controle e compostos com celulose vegetal.

O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o filme 3 % em massa de gelatina e associado com 0,2 % de celulose vegetal (105,04 MPa), com aumento de ~ 14,10 % em relação ao filme controle $G_{3\%}$ (92,06 MPa). Para os filmes $G_{2\%}$ e $G_{4\%}$, os valores obtidos foram 73,25 e 85,42 MPa,

respectivamente. E para os filmes compostos com celulose foram 75,72 MPa ($G_{2\%}C$) e 88,32 MPa ($G_{4\%}C$).

O valor da tenacidade aumentou de aproximadamente 116,013 $x10^6$ J/m³ para cerca de 125,49 $x10^6$ J/m³ de $G_{2\%}$ para $G_{2\%}C$. Os filmes $G_{3\%}$ e $G_{4\%}$ apresentaram valores de tenacidade de aproximadamente 225,74 e 125,33 $x10^6$ J/m³, respectivamente. E os resultados dos filmes $G_{3\%}C$ e $G_{4\%}C$ foram de 145,71 e 174,32 $x10^6$ J/m³. E a maior tenacidade encontrada foi para o filme puro $G_{3\%}$.

Conclusão

Após a adição de 0,2 % em massa de celulose vegetal em diferentes percentuais em massa de gelatina, os filmes compostos permaneceram transparente. Foi notório que o percentual de biopolímero (gelatina) foi predominante para o aumento nos valores de resistência dos filmes, com 3 % de gelatina apresentando os melhores resultados. Embora a celulose também tenha mostrado efeito positivo na propriedade, a diferença foi menor em relação à massa de biopolímero da matriz. A mesma tendência foi também observada para os valores do Módulo de Young. A média percentual de deformação na ruptura foi de 2,56 % e não houve muita diferença no percentual de deformação dos filmes controle e compostos com celulose vegetal. O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o filme 3 % em massa de gelatina associado com 0,2 % de celulose vegetal. A maior tenacidade encontrada foi para o filme puro $G_{3\%}$.

O estudo contribui para o desenvolvimento de novas tecnologias e processos para a produção de celulose e suas aplicações na indústria de embalagens de alimentos, e a utilização ecológica de resíduos agrícolas. Além disso, este estudo promoveu práticas ecológicas e sustentáveis na indústria de embalagens de alimentos.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

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.

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.

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 Engineerimg, 313, 110762, 2022.

RATNA, A. S.; GHOSH, A.; MUKHOPADHYAY, S. Advances and prospects of corn husk as a sustainable material in composites and other technical applications. 371, 133563, 2022.