Filmes compósitos para embalagens a base nanocristais de celulose bacteriana, celulose vegetal e gelatina

Antônio Carlos Pereira Filho[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: O desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aplicações em embalagens é uma alternativa promissora para mitigar os problemas ambientais associados às embalagens plásticas. O principal objetivo deste estudo foi preparar filmes funcionais à base de gelatina, celulose vegetal e nanocristais de celulose bacteriana (NC's) para aplicações em embalagens de alimentos. O percentual em massa de gelatina e celulose vegetal foram pré-estabelecidas de acordo os resultados de outros trabalhos deste grupo. Análises morfológicas e físicas dos filmes compostos foram avaliados. Os filmes para embalagens foram obtidos pelo método *casting*. Os melhores resultados de propriedades relacionadas ao aumento de resistência mecânica foram para o nanocompósito carregado com 10 % em massa de nanocristais. Após a adição de 0,2 % em massa de celulose vegetal e nanocristais de celulose bacteriana, os filmes compostos permaneceram transparente. Os resultados deste estudo são promissores, pois estão relacionados à utilização de celulose e nanocelulose para formulação de filmes compósitos de base biológica, pioneiros e de baixo custo, e que podem ser uma alternativa promissora aos materiais derivados de petróleo.

Palavras-Chave: Economia circular. Resíduo. Resistência mecânica.

Composite films for packaging based on nanocrystals of bacterial cellulose, vegetable cellulose and gelatin

Abstract: *The development of biodegradable materials for packaging applications is a promising alternative to mitigate the environmental problems associated with plastic packaging. The main objective of this study was*

to prepare functional films based on gelatin, vegetable cellulose and bacterial cellulose nanocrystals (NCs) for food packaging applications. The mass percentage of gelatin and vegetable cellulose were pre-established according to the results of other studies by this group. Morphological and physical analyses of the composite films were evaluated. The packaging films were obtained by the casting method. The best results of properties related to increased mechanical strength were for the nanocomposite loaded with 10% by mass of nanocrystals. After the addition of 0.2% by mass of vegetable cellulose and bacterial cellulose nanocrystals, the composite films remained transparent. The results of this study are promising, since they are related to the use of cellulose and nanocellulose for the formulation of bio-based composite films, pioneering and low-cost, which can be a promising alternative to petroleum-derived materials.

Keywords: *Circular economy. Waste. Mechanical resistance.*

Introdução

Atualmente, diversos materiais de embalagem estão disponíveis no mercado para acondicionar e proteger diversos produtos, dentre os quais os filmes plásticos sintéticos são os mais utilizados. Esses materiais plásticos são difíceis de quebrar e, portanto, geram grandes quantidades de resíduos, resultando em graves problemas ambientais (Chawla et al., 2023). Além disso, o uso excessivo de plástico para embalagens está aumentando a crise dos recursos naturais (petróleo bruto, gás natural e carvão). Portanto, o desenvolvimento de materiais biodegradáveis para aplicações em embalagens é uma alternativa promissora para mitigar os problemas ambientais associados às embalagens plásticas (Joshi; Meher; Poluri, 2020; Briones et al., 2020; Debnath et al., 2022).

Devido à disponibilidade abundante e baixo custo, a perspectiva de obtenção de fibras a partir da palha de milho é promissora. A biomassa, fonte de celulose, servi como um excelente substrato para a produção de biomateriais, pois é uma excelente fonte de material lignocelulósico, capaz de substituir materiais não biodegradáveis (Briones et al., 2020).

Além da celulose, a nanocelulose emergiu como um candidato promissor para materiais de embalagem sustentáveis devido às suas propriedades únicas, incluindo alta resistência, biodegradabilidade e não toxicidade, tornando-se um candidato ideal para uso em materiais de embalagem. A produção de nanocelulose normalmente envolve tratamentos mecânicos e químicos (Chen et al., 2020). No entanto, esse processo pode consumir muita energia e ser caro, o que limita a viabilidade comercial da produção de nanocelulose. Para enfrentar esse desafio, os pesquisadores têm explorado métodos alternativos para a produção de nanocelulose, incluindo o uso de resíduos agrícolas e bactérias.

A nanocelulose bacteriana é produzida extracelularmente por cepas de Acetobacter, como Gluconacetobacter xylinus. Embora em termos de estrutura química a nanocelulose bacteriana seja idêntica ao vegetal, ela é sintetizada quimicamente pura. Além disso, a nanocelulose bacteriana tem sido um dos polímeros mais promissores em inovações científicas devido às boas propriedades como: flexibilidade, alto grau de cristalinidade, alta área superficial, alta resistência à tração (Arserim-Uçara et al., 2021).

Outro biopolímero que é muito usado na síntese de embalagens é a gelatina, que é um derivado quimicamente modificado do colágeno de proteína animal. A gelatina não é apenas inodora e incolor, mas também possui propriedades espessantes, gelificantes, emulsificantes e espumantes, tornando-a amplamente utilizada nas indústrias alimentícia e farmacêutica. No entanto, existem limitações para o uso de gelatina como material de embalagem de alimentos devido à sua baixa resistência à água ou força em comparação com plásticos sintéticos. Uma das formas de aumentar a utilização do filme de gelatina é reforçá-lo com materiais nanométricos, como por exemplo, a nanocelulose, e aditivos funcionais para aumentar a resistência e proporcionar funcionalidade (Riahi et al., 2021).

Portanto, o principal objetivo deste estudo foi preparar filmes funcionais à base de gelatina, celulose vegetal e nanocristais de celulose bacteriana (NC's) para aplicações em embalagens de alimentos. Os NC's extraídos de sobras de celulose bacteriana e a celulose vegetal obtida de resíduos agrícolas, foram adicionados na solução filmogênica com finalidade de reforçar a matriz biopolimérica. O percentual em massa de gelatina e celulose vegetal foi pré-estabelecido de acordo os resultados de outros trabalhos deste grupo. Análises morfológicas e físicas dos filmes compostos foram avaliadas.

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; cascas de milho 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

Obtenção de nanocrisitais de celulose bacteriana

Para 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. Foram adicionados 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 determinado medindo a quantidade de sólidos totais após secagem em estufa a 70 °C por 24 horas.

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 a solução de nanocristais de celulose bacteriana e a celulose de casca de milho foram dispersas na solução de gelatina usando um agitador magnético por aproximadamente 20 min para obter uma solução filmogênica. Ao passo, a solução filmogênica foi submetida ao processo de desgaseificação. Após, foi despejada em um molde de poli(tereftalato) de etileno 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 nanocompósitos contendo 2 % em massa de gelatina, 0,2 % em massa de celulose de casca de milho e 10, 12 e 14 % em massa de solução de nanocristais, em relação à massa da gelatina, e assim designados GCN10%, GCN12% e GCN14%, conforme descrito na Tabela 1. E a especificação G e GC são para as amostras controles.

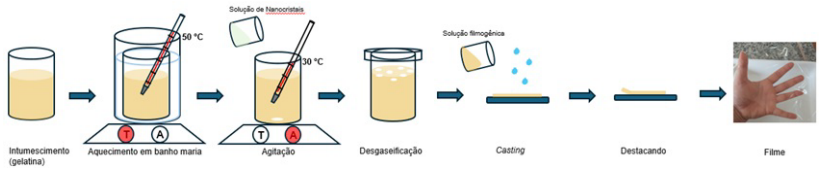

Figura 1 - Esquema simplificado para produção de filmes nanocompósitos
Autoria: próprio autor (2024).

Tabela 1 – Composição dos filmes

Siglas	Gelatina (% m)	Celulose da casca de milho (% m)	Nanocristais de celulose bacteriana (% m de biopolímero da matriz)
G	2	-	-
GC	2	0,2	-
$GCN_{10\%}$	2	0,2	10
$GCN_{12\%}$	2	0,2	12
$GCN_{14\%}$	2	0,2	14

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 representa 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 e nanocristais de celulose bacteriana, os filmes compostos permaneceram transparente, conforme mostrado na Figura 2.

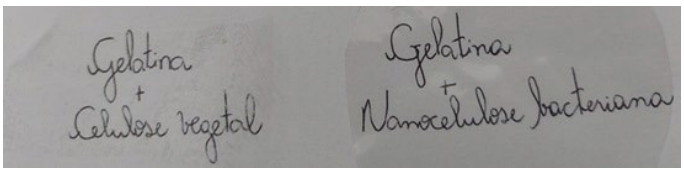

Figura 2 - Fotos da aparência de diferentes filmes com incorporação de celulose vegetal e nanocristais de celulose bacteriana
Fonte: Autoria própria

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

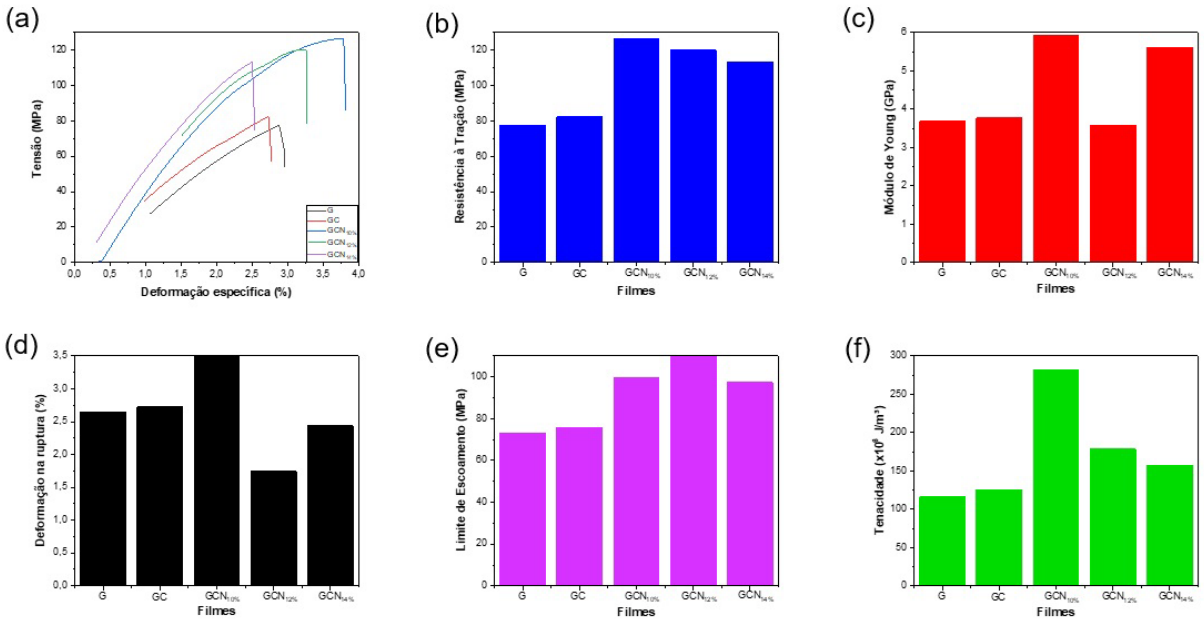

Figura 3 - Curvas representativas tensão *vs* deformação específica (a) e propriedades mecânicas (b-f) (Resistência à tração (b), Módulo de Young (c), Deformação específica na ruptura (d), Limite de Escoamento (e) e Tenacidade (f)) de filmes puros e nanocompósitos
Fonte: Autoria própria

Pode-se observar que a resistência à tração do filme que foi adicionado celulose proveniente da casca de milho (GC) aumentou ~ 6,35% em relação ao filme puro (somente gelatina). E ao adicionar nanocristais de celulose bacteriana, as propriedades de resistência aumentaram. Esse comportamento pode ser atribuído a uma forte interação interfacial entre os NC's e a matriz do filme (Haghighi et al., 2021). Várias hidroxilas estão disponíveis na superfície dos NC's para interagir com a matriz do filme para formar ligações de hidrogênio, resultando em um aumento na resistência à tração (Haghighi et al., 2021). O maior valor de resistência à tração para a matriz de gelatina foi obtido para o nanocompósito carregado com 10 % em massa de nanocristais, aumentando de 77,47 MPa para G para 126,75 MPa ($GCN_{10\%}$), um aumento de ~ 64 %. No entanto, esse efeito de reforço dos NC's foi reduzido para percentuais de NC's superior a 10 % em massa, que provavelmente é devido às aglomerações dos NC's.

O módulo de Young aumentou de 3,68 GPa (G) para cerca de 3,7 GPa (GC) com a incorporação de celulose vegetal. Com a incorporação de 10 % e 14 % em massa de nanocristais de celulose bacteriana, houve um aumento de 61,03 % e 52,39 %, respectivamente, em relação à G, e em relação à GC, o aumento foi de ~ 57 % ($GCN_{10\%}$) e ~ 48 % ($GCN_{14\%}$). Mabrouk, Dufresne e Boufi (2020) descrevem que a forma rígida do nanocristal, juntamente com sua forma cristalina elementar, dá origem a propriedades mecânicas notáveis com um módulo de elasticidade axial na faixa de 110–180 GPa.

A matriz trabalhada tem uma resistência à tração alta, portanto, muita força uniaxial é necessária para romper o filme. Mas devido à baixa deformação específica, a média percentual foi de 2,61 %. Valores baixos de percentual de deformação na ruptura podem ser explicados pelas restrições ao movimento consecutivo na interface enchimento–biopolímero (Haghighi et al., 2021).

O maior valor do limite de escoamento obtido foi para o nanocompósito carregado com 12 % em massa de nanocristais (109,67 MPa), com aumento de ~ 49,72 % em relação ao filme controle G e 44,83 em relação à GC. Para os nanocompósitos carregados com 10 % (99,45 MPa) e 14 % (97,26 MPa) em massa de NC's, o aumento foi de aproximadamente 35,77 % e 32,78 %, respectivamente, em relação à G, e 31,33 e 28,43 %, respectivamente em relação à GC.

É importante focar no ajuste da fragilidade do material, pois isso pode ser uma desvantagem na aplicação de filmes. Materiais puros, com alta resistência mecânica, tendem a ter tenacidade baixa, mas a adição de nanomateriais pode melhorar a tenacidade sem reduzir a resistência mecânica

(Regina et al., 2022). O valor da tenacidade aumentou de aproximadamente 116,013 x10^6 J/m³ para cerca de 281,20 x10^6 J/m³ com o teor de NC's de zero para 10 %. E ao incorporar 12 % em massa de NC's, aumentou para 178,55 %, com acréscimo de 53,91 % em relação à G. Com 14 % em massa de NC's, o valor de tenacidade encontrado foi de 157,62 %. Materiais compósitos frequentemente exibem alta tenacidade devido à capacidade de distribuir a energia de deformação ao longo de várias regiões.

Conclusão

Após a adição de 0,2 % em massa de celulose vegetal e nanocristais de celulose bacteriana, os nanocompósitos permaneceram transparente. O maior valor de resistência à tração para a matriz de gelatina foi obtido para o nanocompósito carregado com 10 % em massa de nanocristais. O módulo de Young, em geral, aumentou ao adicionar celulose vegetal e bacteriana. A média percentual de deformação específica na ruptura foi baixa, o que foi esperado, devido aos altos valores das propriedades de resistência mecânica. E o limite de escoamento e tenacidade foram melhoradas com a incorporação de NC's e celulose vegetal. Os resultados deste estudo são promissores, pois estão relacionados à utilização de celulose e nanocelulose para formulação de filmes nanocompósitos de base biológica, pioneiros e de baixo custo, que podem ser uma alternativa promissora aos materiais derivados de petróleo.

Agradecimentos

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

Referências Bibliográficas

ARSERIM-UÇARA, D. K.; KOREL, F.; LIU, LS.; YAM, K. T. Characterization of bacterial cellulose nanocrystals: Effect of acid treatments and neutralization. **Food Chemistry**, 336, 127597, 2021.

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.

DEBNATH, B.; DUARAH, P.; HALDAR, D.; PURKAIT, M. K. Improving the properties of corn starch films for application as packaging material via reinforcement with microcrystalline cellulose synthesized from elephant grass. **Food Packaging and Shelf Life**, 34, 100937, 2022.

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.

MABROUK, A. B.; DUFRESNE, A.; BOUFI, S. Cellulose nanocrystal as ecofriendly stabilizer for emulsion polymerization and its application for waterborne adhesive. **Carbohydrate Polymers**, 229, 115504, 2020.

REGINA, S.; POERIO, T.; MAZZEI, R.; SABIA, C.; ISEPPI, R.; GIORNO, L. Pectin as a non-toxic crosslinker for durable and water-resistant biopolymer-based membranes with improved mechanical and functional properties. **European Polymer Journal**, 72, 111193, 2022.

RIAHI, 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.