

## BIONANOCOMPÓSITOS PECTINA/NANOFIBRILAS DE CELULOSE PRODUZIDOS POR CASTING CONTÍNUO

Caio M. Ferreira<sup>1,2</sup>, Francys K. V. Moreira<sup>2</sup>, Alessandra A. Lucas<sup>2</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

1 – Laboratório de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio (LNNA) - Embrapa instrumentação; 2 - Departamento de Engenharia de Materiais (DEMa) - UFSCar

**Classificação:** Métodos e Processos para Aumento da Escala de Produção de Nanoprodutos de interesse do Agronegócio

### Resumo

O presente estudo descreve a preparação de plásticos biodegradáveis de pectina reforçados com nanofibrilas de celulose por *casting* contínuo. A caracterização das nanofibrilas por microscopia eletrônica de transmissão mostrou uma elevada razão de aspecto. Também foi notado que os filmes bionanocompósitos pectina/nanofibrila de celulose apresentam elevada transparência ótica independentemente da concentração de nanofibrilas. A resistência à tração e módulo elástico dos bionanocompósitos foram substancialmente aumentados, em torno de 100%, em relação ao filme de pectina puro, para concentração de nanofibrila de 1,5%. Os bionanocompósitos pectina/nanofibrila são, portanto, materiais de desempenho superior, o que lhes dão imenso potencial para aplicações tecnológicas, tais como revestimento e embalagens alimentícias, sendo possível notar-se também que o processamento por *Casting* Contínuo foi adequado.

**Palavras-chave:** Filme Biodegradável; Produção Escalonada; Nanomateriais; Propriedades Mecânicas.

### PECTIN/CELLULOSE NANOFIBRILS BIONANOCOMPOSITES PRODUCED BY CONTINUOUS CASTING

#### Abstract

This study describes the preparation of biodegradable pectin films reinforced with cellulose nanofibrils by continuous casting. Transmission electron Microscopy characterizations of cellulose nanofibrils revealed a large aspect ratio. It was also noted that pectin/cellulose nanofibrils bionanocomposite films were highly transparent regardless of cellulose nanofibril concentration. Tensile strength and elasticity of bionanocomposites were substantially increased, about 100%, in relation to pure pectin film, for cellulose nanofibrils concentrations of 1,5 %. Hence, pectin/cellulose nanofibrils bionanocomposites are mechanically superior materials with extended potential for technological applications including coating and food packaging materials.

**Keywords:** Biodegradable Film; Scaled-up Production; Nanomaterials, Mechanical Properties.

### 1 INTRODUÇÃO

Nos últimos anos muita atenção tem sido dada aos tópicos de sustentabilidade e materiais ambientalmente saudáveis, incluindo o uso de biomassa como reforço em materiais compósitos (Khalil et.al, 2014). Além disso, a alta necessidade de substituir plásticos não biodegradáveis derivados do petróleo por aqueles considerados ecologicamente corretos também aumentou, pois assim várias preocupações seriam resolvidas, tais como a poluição gerada pelos plásticos comuns, a emissão de CO<sub>2</sub> e até questões referentes a sustentabilidade de grande parte dos materiais (Nechporchuk, Belgacem & Bras, 2016).

Pectina é um dos polissacarídeos que tem se tornado cada vez mais relevante para o desenvolvimento de plásticos biodegradáveis, devido principalmente a sua abundância na natureza. Ela é um componente estrutural da parede celular das plantas sendo composta majoritariamente por cadeias de poli(ácido galacturônico). A pectina apresenta um enorme potencial para aplicações como fibras na indústria têxtil, produtos farmacêuticos, cosméticos e bioimplantes (Cabelo et.al 2015;

Cabelo et.al 2017). Contudo, para aplicação como plástico biodegradável, a pectina apresenta propriedades mecânicas limitadas, o que pode ser solucionado pela adição de agentes de reforço.

As nanofibrilas de celulose (NFC) são um tipo de nanomaterial que vem recebendo elevada atenção nas últimas décadas, por serem não tóxicas, biodegradáveis, estáveis e apresentarem baixo custo. Elas são as menores unidades estruturais das fibras vegetais, sendo constituídas por um feixe longo de cadeias de celulose, flexível e com diâmetro entre 1 a 100 nm, mas com comprimento micrométrico (Khalil et.al, 2014; Nechyporchuk, Belgacem & Bras, 2016). As NFC podem ser obtidas de diversas fontes, como folhas, madeira, flores e até cascas de semente mediante tratamentos mecânicos cisalhantes (Nechyporchuk, Belgacem & Bras, 2016). O uso de NFC como agente de reforço tem sido amplamente publicado na literatura, porém a adição de NFC em plásticos biodegradáveis de pectina mediante um método escalonado de produção em via aquosa ainda não investigado. A combinação pectina/NFC é então definida como um bionanocompósito, o qual pode apresentar inúmeras vantagens em comparação aos plásticos de pectina puros, a exemplo da maior resistência mecânica e melhores propriedades de barreira ao vapor de água (Khalil, Bhat & Yusra, 2012; Burgos-Mármol & Patti, 2017; Zare, 2015).

Este trabalho teve como objetivo a produção de bionanocompósitos pectina/NFC utilizando o casting contínuo, uma técnica de processamento em via aquosa emergente para obtenção escalonada de filmes biodegradáveis. As propriedades mecânicas dos bionanocompósitos foram avaliadas em função da concentração de NFC na matriz de pectina.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Material

As NFC de fibra de eucalipto foram gentilmente cedidas pela empresa Suzano Papel & Celulose. A amostra foi fornecida como uma suspensão aquosa com teor de sólidos de 13%. Foi utilizada uma pectina de grau alimentício (USP-B) adquirida da CP Kelco (Limeira, SP). Toda a parte experimental deste trabalho foi realizada utilizando exclusivamente água ultra-pura ( $\rho = 18.2 \text{ M}\Omega \text{ cm}$ ).

### 2.2 Preparação dos bionanocompósitos pectina/NFC

Quantidades desejadas de NFC foram adicionadas em 400 g de água ultra-pura e submetida à sonicação por 5 min com um equipamento Branson 450 operando com potência de 70%. As suspensões obtidas foram adicionadas com massa de pectina para resultar em solução do polímero com concentração de 6 %. A solução foi obtida em um misturador a vácuo operando a 2000 rpm e -400 mmHg por 1 h. A solução final foi imediatamente utilizada na preparação dos filmes para evitar re-aglomeração das NFC. A concentração de NFC nos bionanocompósitos foi variada entre 1, 1,5 e 2 % em relação à massa de pectina.

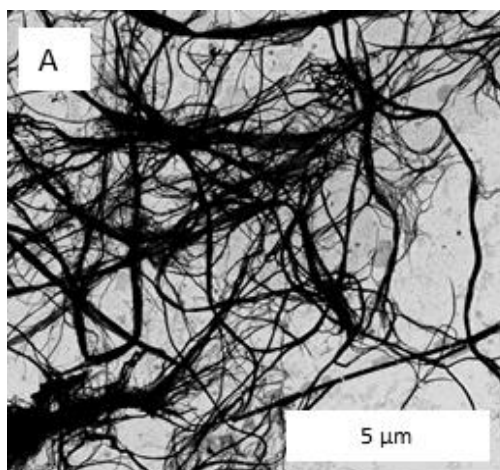
Os filmes bionanocompósitos foram preparados pelo método casting contínuo (CC) em uma unidade piloto de laminação KTF-B (Mathis, Suíça). O método consistiu no espalhamento ininterrupto das diferentes soluções em um substrato com a espessura da lâmina úmida de solução definida a 1,5 mm utilizando um dispositivo composto por uma Doctor Blade tipo B e um par de relógios comparadores de alta precisão ( $\pm 0.001 \text{ mm}$ ). Os filmes foram secados a temperaturas pré-estabelecidas a uma velocidade de  $20 \text{ cm min}^{-1}$ . Ao final do casting contínuo, os filmes bionanocompósitos foram bobinados e armazenados para futuras caracterizações.

### 2.3 Técnicas de caracterização

A morfologia da NFC foi observada por microscopia eletrônica de transmissão (MET) em modo varredura em com equipamento FEI Magellan 400 L. As amostras foram recobertas com uma fina película de ouro antes das medidas. As propriedades mecânicas dos bionanocompósitos foram determinadas em uma máquina universal de ensaios mecânicos Instron 5569 (Instron Corporation, EUA) equipada com uma célula de carga de 500 N. Os ensaios foram realizados de acordo com a norma ASTM D882-09. Foram testados, pelo menos, 5 corpos-de-prova por tipo de amostra e os valores médios de módulo elástico (E, MPa), resistência à tração ( $\sigma_T$ , MPa) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_B$ , %) foram calculados. A espessura dos plásticos foi previamente determinada com um micrômetro digital Mitutoyo (Mitutoyo Corp., Japão).

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Figura 1 mostra uma micrografia para a NFC onde é possível observar fibrilas longas, flexíveis e entrelaçadas. Em termos de dimensões, a NFC apresentou diâmetros ( $d$ ) da ordem de 40 – 100 nm. O comprimento ( $L$ ) não pode ser determinado devido ao entrelaçamento das fibrilas, porém é possível concluir que a NFC apresenta elevada razão de aspecto ( $L/d$ ) em razão dos comprimentos superiores a  $10\ \mu\text{m}$ .



**Figura 1.** Micrografia de MET para a NFC obtida de fibras de eucalipto.

O processamento das soluções de pectina com fração mássica de 6% por CC foi acompanhado com a variação da concentração de NFC (0%, 1%, 1,5% e 2%). A Figura 2 ilustra o aspecto visual dos bionanocompósitos.



**Figura 2.** Imagem dos bionanocompósitos com diferentes concentrações de NFC.

Observa-se uma boa transparência dos filmes independente da concentração de NFC. Isto sugere uma que boa dispersão das nanofibrilas na matriz de pectina foi alcançada. A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas  $E$ ,  $\sigma_T$  e  $\epsilon_B$  dos diferentes bionanocompósitos.

**Tabela 1.** Propriedades mecânicas de tração para bionanocompósitos pectina/NFC produzidos por CC.

VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio			
NFC (%)	$\sigma_T$ (MPa)	$\epsilon_B$ (%)	$E$ (GPa)
0	$36 \pm 6$	$4,0 \pm 1,4$	$1,4 \pm 0,2$
1	$48 \pm 12$	$1,8 \pm 0,6$	$3,6 \pm 0,5$
1,5	$64 \pm 6$	$2,6 \pm 0,9$	$4,4 \pm 0,1$
2	$63 \pm 4$	$3,4 \pm 0,8$	$3,5 \pm 0,5$

Nota-se que há um aumento de  $\sigma_T$  conforme aumento da concentração de NFC, indicando que as nanofibrilas atuaram como um reforço sobre a matriz de pectina e consequentemente aumentando a resistência mecânica dos bionanocompósitos. Também se nota que o filme com 2% NFC apresentou  $\sigma_T$  similar ao filme com 1,5% NFC, isso ocorreu provavelmente devido à saturação do filme em relação à presença das nanofibrilas. Em paralelo houve uma ligeira redução no  $\varepsilon_B$  e aumento do E com o aumento da concentração de NFC nos bionanocompósitos. Em relação ao filme de pectina puro, a  $\sigma_T$  e E aumentaram em torno de 100% com adição de pelo menos 1,5% NFC. Isto reflete a boa compatibilidade química entre a NFC e a pectina aliada à boa dispersão das NFC que foi atingida *via* CC.

#### 4 CONCLUSÃO

As NFC de eucalipto apresentaram características desejadas como agente de reforço uma vez que o MET possibilitou verificar uma alta razão de aspecto para esse nanomaterial. A resistência mecânica do filme de pectina foi substancialmente aumentada com adição de NFC, além do mais o processamento por  *Casting* Contínuo foi satisfatório uma vez que permitiu filmes íntegros e com propriedades mecânicas adequadas. Os bionanocompósitos pectina/NFC produzidos por  *Casting* Contínuo são, portanto, materiais de desempenho superior, o que lhes dão imenso potencial para aplicações tecnológicas, tais como revestimento e embalagens alimentícias

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao DEMa/UFSCar, SISNano/MCTI/CNPq (458763/2014-4), CAPES e EMBRAPA pelo apoio financeiro e à infraestrutura utilizada neste trabalho. C. M. Ferreira agradece a FAPESP (Processo n° 2016/20806-8) pela bolsa de iniciação científica.

#### REFERÊNCIAS

- BURGOS-MÁRMOL, Javier; PATTI, Alessandro. “Unveiling the impact of nanoparticle size dispersity on the behavior of polymer nanocomposites.” *Polymer*, vol. 113, pp. 92104, 2017.
- KHALIL, H.P.S. Abdul; BHAT, A.H., YUSRA, A.F. Ireana. “Green compsites from sustainable cellulose nanofibrils; A review.” *Carbohydrate Polymers*, vol. 87, pp. 963979, 2012.
- KHALIL, H.P.S.Abdul; DAVOUDPOUR, Y; ISLAM Md.nazrul; et.al. “Production and modification of nanofibrillated cellulose using various mechanical processes: A review.” *Carbohydrate Polymers*, vol. 99, pp. 649-665, 2014.
- NECHYPORCHUK, Oleksandr; BELGACEM, Mohamed Naceur; BRAS, Julien. “Production of cellulose nanofibrils: A review of recent advances.” *Industrial Crops and Products*, vol. 93, pp. 2-25; 2016.
- ZARE, Yasser. “A simple technique for determination of interphase properties in polymer nanocomposites reinforced with spherical nanoparticles.” *Polymer*, vol. 72, pp. 93-97, 2015.
- CABELLO, Pasini S. D.; TAKARA, E. A.; MARCHESI, J.; et.al. “Influence of plasticizers in pectin films: Microstructural changes”. *Materials Chemistry na Physics*, vol 162, pp 491-497, 2015.
- CABELLO, Pasini S. D.; OCHOA, N. A.; TAKARA, E.; et.al. “Influence of Pectin as a green polymer electrolyte on the transport properties of Chitosan-Pectin membranes”. *Carbohydrate Polymers*, vol 157, pp 1759-1768, 2017.