

## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE BIONANOCOMPÓSITOS À BASE DE GELATINA E NANOCRISTAIS DE CELULOSE POR CASTING CONTÍNUO

(Liliane Samara Ferreira Leite<sup>1</sup>, Marcos Antônio Piza<sup>2</sup>, Francys Kley Vieira Moreira<sup>3</sup>, Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>4</sup>)

(1PPG/CEM - Universidade Federal de São Carlos, 2DQ-Universidade Federal Tecnológica do Paraná, 3DEMa-Universidade Federal de São Carlos, 4Embrapa Instrumentação)  
lilianesamara@gmail.com

**Classificação:** processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

### Resumo

Proteínas podem ser usadas como matriz polimérica na produção de filmes para embalagens comestíveis e biodegradáveis. No entanto, somente o uso de proteínas não é capaz de produzir filmes com propriedades mecânicas e de barreira satisfatória para uso como embalagem de alimentos. Uma alternativa bastante estudada nos últimos anos, como forma de aumentar as propriedades destes filmes, é o uso de nanocristais de celulose (CNC) como reforço. O objetivo desse trabalho foi produzir e caracterizar filmes à base de gelatina e CNC obtidos pelo método casting contínuo. Soluções filmogênicas foram produzidas pela solubilização de gelatina em água ultra pura a 85 °C. Glicerol e CNC foram adicionados como plastificante e reforço, respectivamente. Filmes de gelatina foram obtidos a partir do método de transporte contínuo implementado em unidade de coating KTF-S da Mathis. Os filmes produzidos por casting contínuo se apresentaram transparentes e contínuos. Ensaio mecânicos mostraram que adição de 0,5% CNC à matriz de gelatina levou a um aumento na resistência a tração e no módulo de Young e redução no alongamento máximo quando comparados com os filmes de gelatina sem adição de CNC. Esses resultados demonstram uso promissor de filmes de gelatina reforçados com CNC para aplicações como embalagens.

**Palavras-chave:** Gelatina; Nanocristais de celulose; Casting Contínuo; Filmes comestíveis; Propriedades mecânicas.

### PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF BIONANOCOMPOSITES BASED ON PROTEIN AND CELLULOSE NANOCRYSTALS BY CONTINUOUS CASTING

#### Abstract

Proteins can be used as a polymer matrix for the production of edible and biodegradable packaging. However, using only proteins is not enough for producing films with satisfactory mechanical and barrier properties for food packaging usage. An alternative studied as a way to increase the properties of these films is the use of cellulose nanocrystals (CNC) as reinforcement. The aim of this study was to produce and characterize films based on gelatin and CNC obtained by the continuous casting method. Filmogenic solutions were produced by the solubilization of gelatin in ultra pure water at 85 °C. Glycerol and CNC were added as plasticizer and reinforcement, respectively. Gelatin films were obtained by continuous casting on a KTF-B labcoater unit. The gelatin films produced by continuous casting displayed homogeneous and transparent aspect. Tensile test showed that addition of 0.5 wt% CNC improved tensile strength and Young's modulus and decreased the elongation at break when compared with gelatin films without CNC. These results showed the promising use of gelatin films reinforced with CNC for applications such as packaging.

**Keywords:** Gelatin; Cellulose nanocrystals, Continuous casting, Edible films, Mechanical properties.

## 1 INTRODUÇÃO

As últimas décadas foram marcadas pelo crescente interesse em pesquisas sobre o desenvolvimento de embalagens poliméricas biodegradáveis e/ou comestíveis, que sejam tão eficientes e baratas quanto às embalagens obtidas a partir de materiais derivados de petróleo (MALI et al., 2006). Nesse contexto, destacam-se materiais com propriedades formadoras de filme, como as proteínas, mais especificamente a gelatina.

A gelatina é uma proteína solúvel extraída de tecidos conjuntivos, ossos e pele de animais por dissociação térmica ou química das cadeias polipeptídicas do colágeno animal (SANTOS et al., 2014). É uma matéria-prima produzida no Brasil em abundância e a baixo custo. As propriedades dos filmes de gelatina incluem alta transparência, além de eficiente barreira contra óleos e lipídios (DUVAL et al., 2013). No entanto, filmes de gelatina, sem qualquer aditivo, tendem a ser quebradiços e difíceis de manusear. A adição de plastificantes aumenta a flexibilidade dos filmes (SCHROOYEN et al., 2001), todavia, diminui as propriedades mecânicas de tração e reduz a barreira à gases e ao vapor de água.

O emprego de reforços nanométricos nesse sentido pode aumentar a resistência mecânica, tenacidade, estabilidade térmica e as propriedades de barreira de biopolímeros. Nanocristais de celulose (CNC) possuem domínios cristalinos na forma de agulhas que podem ser isolados por clivagem hidrolítica em meio ácido das ligações glicosídicas de fibras celulósicas. Os CNC têm sido incorporados como reforço em filmes para embalagens de alimentos, principalmente em função de sua grande área superficial e ótimas propriedades mecânicas (REID et al., 2016).

Uma técnica emergente para produção de filmes biodegradáveis é o processo de transporte contínuo (*casting* contínuo). Esta é uma técnica que possui enorme potencial de aplicação em um cenário industrial, é de baixo custo, alta produtividade e permite o uso de soluções ou dispersões a base de água, sem a necessidade de empregar aditivos de processamento.

Os esforços atuais estão voltados para a otimização das condições de processamento, com a finalidade de minimizar efeitos de degradação termomecânica dos nanocompósitos e maximizar a dispersão dos CNC pela matriz polimérica de gelatina. Assim sendo, esse trabalho visa o preparo de bionanocompósitos comestíveis na forma de filmes, obtidos por *casting* contínuo, a partir de matriz polimérica de gelatina com nanocristais de celulose.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Materiais

Para a obtenção dos filmes de gelatina, utilizou-se gelatina bovina 180 Bloom, 30 mesh, tipo B, na forma de pó, livre de plastificantes e aditivos da Gelco Indústria e Comércio; glicerol da Dinâmica Química e nanocristais de celulose de eucalipto na forma de suspensão aquosa (3,5% em massa), produzidos na Embrapa Instrumentação.

### 2.2 Preparo dos filmes à base de gelatina e nanocristais de celulose

As soluções filmogênicas de gelatinas foram preparadas com concentração de 20% de gelatina por 100 g de água deionizada e 20% de glicerol, com base na massa seca de gelatina. Os CNC foram adicionados nas concentrações de 0, 0,5, 1, e 2,5 g/100 g de gelatina. Para a preparação da solução filmogênica, a gelatina foi hidratada em temperatura ambiente por 5 minutos e então, aquecida até  $80 \pm 5$  °C por 15 minutos. No fim deste período, foi adicionado o glicerol e a solução de gelatina/glicerol foi homogeneizada em UltraTurrax IKA T25 a 12000 rpm por 10 min. Os CNC foram adicionados à solução filmogênica durante a etapa de homogeneização. Por fim, a solução resultante passou por degasagem em bomba de vácuo durante 30 minutos para retirar bolhas de ar.

Os filmes de gelatina foram produzidos a partir do método de transporte contínuo implementado em unidade de *coating* KTF-S da Mathis (Werner Mathis AG, Zürich, Switzerland). A unidade Mathis foi alimentada com soluções filmogênica na temperatura de 30 °C em um dispositivo de *coating* onde a espessura da lâmina úmida de solução foi ajustada para 1 mm. Para realizar o *casting* dos filmes, a lamina úmida foi primeiramente transportada através de um pré-secador infravermelho e, em seguida, transportada através da câmara de secagem por convecção de ar

configurada a temperatura de 80 °C. Na saída da câmara os filmes secos foram bobinados automaticamente e armazenados.

### 2.2.1 Ensaio de tração

Cada filme foi cortado em pelo menos 10 corpos de prova de acordo com a ASTM D882-12 (ASTM, 2012). Estes foram tracionados a 10 mm·min<sup>-1</sup> por duas garras inicialmente separadas por 100 mm, em máquina universal de ensaios mecânicos, modelo DL3000 - EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio Ltda, equipada com célula de carga de 10 kgf.

O efeito do CNC sobre as propriedades mecânicas dos filmes foi avaliado utilizando o Teste Tukey, com nível de significância de 95%.

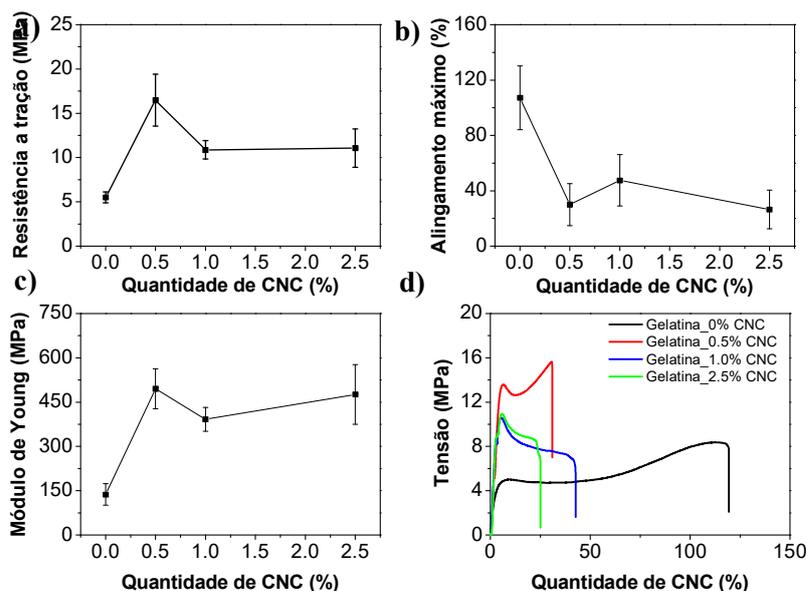
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

A investigação das propriedades mecânicas de materiais apresenta grande interesse tecnológico, devido às características exigidas para a aplicação dos materiais. Parâmetros referentes às propriedades mecânicas, tais como resistência à tração, alongamento máximo e módulo de Young podem servir como base para a avaliação dos efeitos decorrentes da adição de CNC como agente de reforço.

Os resultados dos ensaios de tração para os filmes de gelatina com CNC são apresentados na Figura 1. O módulo de Young é o parâmetro mais sensível à dispersão das nanopartículas na matriz e à presença de interações interfaciais em compósitos (SCHAEFER et al 2007). Portanto, espera-se um aumento nesse parâmetro em sistemas contendo partículas de alto módulo e com distribuição uniforme na matriz polimérica.

Os resultados obtidos mostraram que a adição de 0,5% em massa de CNC aumentou a resistência à tração e o módulo de Young em 3,0 e 3,5 vezes, respectivamente, e redução de 70% no alongamento máximo quando comparados aos filmes de gelatina sem adição de CNC. Azeredo et al. (2009) avaliaram as propriedades mecânicas de filmes comestíveis de purê de manga com nanofibras de celulose em diferentes concentrações, preparados por solvent-casting. Os resultados mostram que filmes contendo 10% em massa de nanofibras apresentam aumento de duas vezes o valor do módulo de Young, quando comparados ao polímero puro.

Para os filmes de gelatina com 1,0 e 2,5% CNC não se observou variações significativas no módulo de Young e alongamento máximo, em relação à composição com 0,5% CNC, indicando que o sistema atingiu a saturação.



**Figura 1:** (a) Módulo de Young, (b) Resistência à tração, (c) alongamento máximo e (d) curvas de tensão-deformação para os filmes de gelatina com nanocristais de celulose.

#### 4 CONCLUSÃO

Os filmes produzidos por casting contínuo se apresentaram transparente, contínuos, sem fraturas após a secagem e com ausência de partículas insolúveis na sua superfície. Ensaio mecânicos relevaram que adição de 0,5% CNC à matriz de gelatina levou a um aumento de 3,0 vezes na resistência a tração e no 3,5 vezes no módulo de Young e redução de 70% no alongamento máximo quando comparado aos filmes de gelatina sem adição de CNC. De maneira geral, esses resultados mostraram o uso promissor do método de casting contínuo para obtenção de filmes de gelatina com propriedades ópticas e mecânicas interessantes para aplicações como embalagens.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o apoio financeiro fornecidos pelo CNPq (402287/2013-4), SISNANO/MCTI, FINEP, pela rede de pesquisa Embrapa AgroNano, e a FAPESP (processo nº2016/03080-3).

#### REFERÊNCIAS

- MALI, S. et al. Effects of controlled storage on thermal, mechanical and barrier properties of plasticized films from different starch sources. *Journal of Food Engineering*. v. 75, n. 4, 453–460, 2006.
- SANTOS, T. M. et al. Fish gelatin films as affected by cellulose whiskers and sonication. *Food Hydrocolloids*. v. 41, 113–118, 2014.
- DUVAL, A.; MOLINA-BOISSEAU, S.; CHIRAT, C. Comparison of Kraft lignin and lignosulfonates addition to wheat gluten-based materials: Mechanical and thermal properties. *Industrial Crops and Products*, v. 49, 66–74, 2013.
- SCHROOYEN, P. M. M. et al. Partially carboxymethylated feather keratins. 2. thermal and mechanical properties of films. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. v. 49, n. 1 221–230, 2001.
- REID, M. S.; VILLALOBOS, M.; CRANSTON, E. D. Benchmarking cellulose nanocrystals: from the laboratory to industrial production. *Langmuir*. v.33, n. 7, 1583-1598, 2017.
- AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers. *Journal of Food Science*. v. 74, n; 5, 31–35, 2009.