

Filmes de celulose nanofibrilada com incorporação de minerais: uma nova geração de materiais para embalagens alimentares e eletrónica impressa

Lúis Alves^{1,*}, António Aragão¹, Eduardo Ferraz^{2,3}, Júlio Santarén⁴, Paulo J. T. Ferreira¹, Ana Ramos⁵,
Maria G. Rasteiro¹, José A. F. Gamelas^{1,*}

¹ Universidade de Coimbra, CIEPQPF, Departamento de Engenharia Química, Rua Sílvio Lima, Pólo II, PT-3030-790 Coimbra, Portugal;

² Techn&Art, Instituto Politécnico de Tomar, Quinta do Contador, Estrada da Serra, PT-2300-313 Tomar, Portugal;

³ Geobiotec, Departamento de Geociências, Universidade de Aveiro, Campus Universitário de Santiago, PT-3810-193 Aveiro, Portugal;

⁴ Tolsa, SA, Research & Technology for New Businesses, Ctra. de Madrid a Rivas Jarama, 35, ES-28031 Madrid, Spain;

⁵ FibEnTech, Departamento de Química, Universidade da Beira Interior, Rua Marquês d'Ávila e Bolama, 6201-001 Covilhã, Portugal

*luisalves@ci.uc.pt; jafgas@eq.uc.pt

Os plásticos são amplamente utilizados nas mais variadas aplicações devido às suas excelentes propriedades e baixo custo, levando a um aumento exponencial da sua produção e consumo nas últimas décadas. Estes apresentam diversas características desejáveis para produção de embalagens alimentares tais como transparência, resistência mecânica e propriedades de barreira [1]. Estima-se que, a nível mundial, a quantidade de plásticos usados para produção de embalagens alimentares ascenda a aproximadamente 200 Mt anualmente [1]. Sendo maioritariamente de origem petrolífera, os polímeros usados, tais como polietileno tereftalato (PET), policloreto de vinilo (PVC) e polietileno (PE), não são biodegradáveis, pelo que as embalagens alimentares apresentam uma pegada ecológica muito elevada. Também a baixa taxa de reciclagem destes resíduos leva a que grande parte destes materiais sejam simplesmente depositados em aterros ou não recolhidos, acabando por entrar, por exemplo, nos cursos de água, resultando em elevadas taxas de poluição (sendo designadamente uma fonte de microplásticos) [2]. Assim, urge desenvolver alternativas mais ecológicas, preferencialmente obtidas a partir de fontes renováveis e com elevada biodegradabilidade. Os filmes compósitos preparados com recurso a celulose nanofibrilada (CNF) e minerais preenchem completamente esses requisitos.

É neste contexto que se enquadra o projeto FILCNF, que visa o desenvolvimento de uma nova geração de filmes compósitos obtidos a partir de celuloses nanofibriladas, preparadas por diferentes pré-tratamentos, e minerais fibrosos (palíngorsquite e sepiolite). As excelentes propriedades intrínsecas da CNF, tal como elevada área específica, resistência mecânica e transparência, tornam-na de interesse para diversas aplicações. A celulose nanofibrilada, obtida a partir de pré-tratamentos químicos (como por exemplo a oxidação mediada pelo radical TEMPO) ou pré-tratamentos enzimáticos, seguidos de tratamentos mecânicos de alta intensidade (como por exemplo a homogeneização a alta pressão) (Figura 1), apresenta-se como substituto promissor de plásticos em determinadas aplicações, produzindo filmes com boas propriedades mecânicas e, para CNFs obtidas a partir de pré-tratamentos químicos, com elevada transparência. Contudo, os filmes produzidos a partir de CNF não se apresentam competitivos, dado o custo elevado envolvido na preparação das CNFs e a deterioração das propriedades de barreira à permeação de vapor de água e oxigénio em condições de humidade relativa elevada (principalmente no que diz respeito a filmes de CNF obtida através de pré-tratamento com oxidação mediada por radical TEMPO) [3].



Figura 1: Ilustração esquemática da preparação de celulose nanofibrilada. Adaptado de Alves et al. [3] com a permissão de Elsevier.

A incorporação de minerais surge como uma oportunidade numa perspetiva de melhoria das propriedades de barreira e/ou mecânicas, bem como numa perspetiva de redução de custos. Além da melhoria das propriedades de barreira, em condições de humidade relativa elevada, a incorporação de minerais pode melhorar também a resistência ao fogo, propriedade que pode ser importante na eletrónica impressa. Existem na literatura diversos estudos onde são usados minerais de morfologia lamelar, sendo a montmorillonite, vermiculite, saponite e caulinite alguns exemplos dos minerais mais explorados até à data [3]. No presente trabalho pretende-se o desenvolvimento de filmes compósitos com incorporação de minerais de morfologia fibrosa, ainda não explorados na literatura, nem comercialmente.

De modo a obter compósitos de elevado desempenho é necessário assegurar uma boa mistura dos componentes (CNF e mineral), assim como uma boa compatibilidade entre os componentes inorgânico e orgânico incorporados. De forma a se atingir uma mistura ideal dos componentes, diferentes estratégias estão a ser implementadas, compreendendo tratamentos físicos das suspensões de CNF e minerais (como por exemplo a dispersão por cisalhamento de alta velocidade ou ultrasonicação) e também o uso de agentes dispersantes e compatibilizantes. Como agentes dispersantes/compatibilizantes a opção por compostos de fontes renováveis e biodegradáveis, como o alginato ou a carboximetilcelulose, entre outros, apresenta-se como a alternativa mais atraente [4]. Paralelamente está a testar-se o uso de compostos sintéticos (polifosfato de sódio e poliácido modificado hidrofobicamente) de modo a obter-se um panorama mais abrangente das possíveis estratégias de dispersão/compatibilização.

Um outro aspeto com relevância nas propriedades dos filmes produzidos é o método de preparação dos filmes. Existem dois métodos principais de preparação de filmes baseados em CNF: evaporação de solvente (“*solvent casting*”) e filtração a vácuo seguida de prensagem e secagem a vácuo com temperatura [3]. Na Figura 2 apresentam-se exemplos de filmes preparados por ambos os métodos.

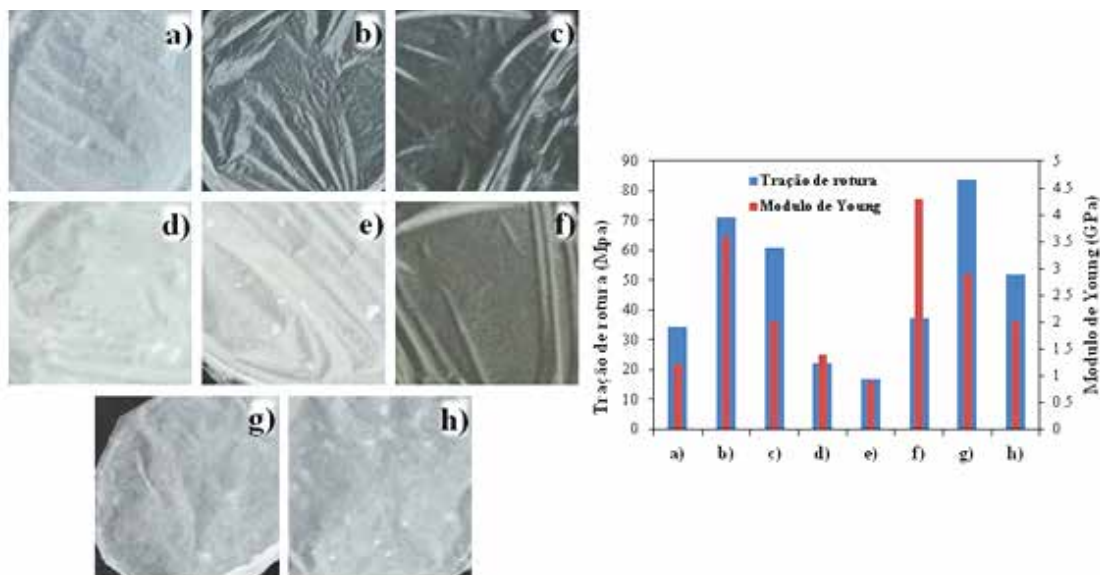


Figura 2: Filmes obtidos por evaporação de solvente (filmes a-f) e por filtração (filmes g-h). Filme de CNF obtida por a) homogeneização de alta pressão (Mec); b) pré-tratamento enzimático seguido de homogeneização de alta pressão (Enz); c) pré-tratamento de oxidação mediada por radical TEMPO seguido por homogeneização de alta pressão (TEMPO); d) CNF Mec + 10% sepiolite; e) CNF Enz + 10% sepiolite; f) CNF TEMPO + 10% sepiolite; g) CNF Mec; h) CNF Enz.

De modo geral os resultados obtidos mostram que os filmes obtidos apresentam boas propriedades mecânicas, sendo que, no caso dos filmes produzidos através do uso de CNF Mec, estas propriedades são largamente melhoradas quando se usa a filtração como método de preparação do filme. Os filmes preparados por evaporação de solvente usando CNF Enz e CNF

TEMPO apresentam propriedades muito superiores aos preparados pelo mesmo método com recurso a CNF Mec. É ainda possível observar que a incorporação de minerais tem impacto tanto nas propriedades mecânicas dos filmes, levando de modo geral a uma quebra nos valores dessas propriedades (com exceção para o módulo de Young dos filmes preparados com CNF TEMPO onde se verificou um aumento com 10% de mineral incorporado), bem como na transparência dos filmes, levando à sua diminuição. Além disso, verificou-se que para os filmes produzidos através do método de filtração com recurso a CNF TEMPO, além de não ter sido possível a sua separação da membrana usada na filtração, o processo de filtração é extremamente moroso. Neste sentido, estão neste momento a ser implementadas novas metodologias que permitirão a produção de filmes através do método de filtração com propriedades superiores. Estas metodologias são especialmente dirigidas para a CNF TEMPO e passam por alterar as propriedades físico-químicas das suspensões (após formada a mistura da CNF com os minerais), nomeadamente pelo controlo de pH através da adição de ácidos específicos [5].

Agradecimentos:

O trabalho de investigação foi realizado no âmbito do projeto “FILCNF-New generation of composite films of cellulose nanofibrils with mineral particles as high strength materials with gas barrier properties” (PTDC/QUI-OUT/31884/2017, CENTRO 01-0145-FEDER-031884), financiado pelo Programa Operacional Regional do Centro na sua componente FEDER e pela Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT). Agradece-se ainda ao RAIZ pelo fornecimento da pasta branqueada de *Eucalyptus globulus* e pelo acesso ao homogeneizador de alta pressão, assim como ao centro de investigação CIEPQPF (UIDB00102/2020) pelas condições disponibilizadas.

Referências:

1. Mahalik, N.P.; Nambiar, A.N. Trends in food packaging and manufacturing systems and technology. *Trends in Food Science & Technology* **2010**, *21*, 117-128, doi:10.1016/j.tifs.2009.12.006.
2. Magalhães, S.; Alves, L.; Medronho, B.; Romano, A.; Rasteiro, M.d.G. Microplastics in Ecosystems: From Current Trends to Bio-Based Removal Strategies. *Molecules* **2020**, *25*, 3954, doi:10.3390/molecules25173954.
3. Alves, L.; Ferraz, E.; Gamelas, J.A.F. Composites of nanofibrillated cellulose with clay minerals: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* **2019**, *272*, 101994, doi:10.1016/j.cis.2019.101994.
4. Alves, L.; Ferraz, E.; Santarén, J.; Rasteiro, M.G.; Gamelas, J.A.F. Improving Colloidal Stability of Sepiolite Suspensions: Effect of the Mechanical Disperser and Chemical Dispersant. *Minerals* **2020**, *10*, 779, doi:10.3390/min10090779.
5. Alves, L.; Ferraz, E.; Lourenço, A.F.; Ferreira, P.J.; Rasteiro, M.G.; Gamelas, J.A.F. Tuning rheology and aggregation behaviour of TEMPO-oxidised cellulose nanofibrils aqueous suspensions by addition of different acids. *Carbohydrate Polymers* **2020**, *237*, 116109, doi:10.1016/j.carbpol.2020.116109.