

Obtenção de nanocristais de celulose e aplicação em filmes biodegradáveis de acetato de celulose

Renato Queiroz Assis ¹; Luana Souza Muller ²; Anderson Kaiszewski Coutinho ¹; Polliana D'Angelo Rios ²; Alessandro de Oliveira Rios ¹; Florencia Cladera Olivera ¹
alessandro.rios@ufrgs.br

¹ Laboratório de Compostos Bioativos / Programa de Pós-Graduação em Ciência e Tecnologia de Alimentos / Universidade Federal do Rio Grande do sul; ² Programa de Pós-Graduação em Engenharia Florestal / Universidade do Estado de Santa Catarina;

Resumo: Nanocristais de celulose são obtidos por meio da remoção da região amorfa da celulose e liberação da região cristalina, geralmente a partir de uma hidrólise ácida. O objetivo do trabalho foi desenvolver nanocristais de celulose a partir de polpa branqueada de *Eucalyptus* spp. e avaliar o efeito da adição nas propriedades de filmes biodegradáveis de acetato de celulose. Os nanocristais de celulose apresentaram diâmetro médio de $72,85 \pm 6,58$ nm e formato esférico após tratamento em ultrassom do tipo sonda, com rendimento de $32,19 \pm 2,86$ %. A adição de 1,5 % de nanocristais conferiu maior resistência à tração aos filmes de acetato de celulose, contudo todas as concentrações implicaram em filmes com menor permeabilidade ao vapor de água.

Palavras-chave: Polpa de celulose, Hidrólise ácida, Embalagem, Propriedades mecânicas e de barreira.

Obtaining of cellulose nanocrystals and application in biodegradable cellulose acetate films

Abstract: Cellulose nanocrystals are obtained by removing the amorphous region from the cellulose and releasing the crystalline region, usually from acid hydrolysis. The objective of this work was to develop cellulose nanocrystals from bleached pulp of *Eucalyptus* spp. and to evaluate the effect of addition under the properties of biodegradable cellulose acetate films. The cellulose nanocrystals presented mean diameter of 72.85 ± 6.58 nm and spherical format after ultrasound treatment of the probe type, with yield of $32.19 \pm 2.86\%$. The addition of 1.5% of nanocrystals showed higher tensile strength to the cellulose acetate films, however all concentrations showed lower permeability to water vapor.

Keywords: Cellulose pulp, Acid hydrolysis, Packaging, Mechanical and barrier properties.

1. INTRODUÇÃO

A celulose é um importante componente estrutural da parede celular de plantas, um polímero natural de fácil obtenção, biodegradável e que pode ser utilizada para obtenção de diversos produtos, como: adição ou obtenção de filmes ou membranas, agentes encapsulantes, microcristais ou nanocristais de celulose (González et al., 2015; Löbmann & Svagan, 2017).

Os nanocristais de celulose tem recebido grande atenção relacionada ao seu tamanho na escala nanométrica, alta estabilidade térmica (200-300°C), cristalinidade, propriedades mecânicas e boa propriedade óptica, o que pode contribuir para obtenção e utilização em diferentes produtos, como a adição no desenvolvimento de filmes biodegradáveis como agente de reforço das propriedades físico-químicas (Huq et al., 2012).

Os filmes biodegradáveis podem ser definidos como uma película fina obtida a partir de materiais biológicos, que surgem como uma alternativa para substituir ou minimizar o uso de embalagens com matrizes derivadas de petróleo (Henrique et al., 2008). Dentre os materiais utilizados no desenvolvimento de filmes encontra-se o acetato de celulose, obtido através do processo de acetilação da celulose. A inserção de grupos acetilas na estrutura da celulose pode conferir solubilidade ao polímero em diferentes solventes, como a acetona (Carvalho et al., 2017).

Contudo, os filmes biodegradáveis podem apresentar menores propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e gás, solubilidade em água, quando comparados às embalagens plásticas convencionais. Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar a obtenção e a influência da adição de nanocristais de celulose nas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis de acetato de celulose.

2. MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

Os nanocristais de celulose (NC) foram obtidos a partir de polpa Kraft branqueada de *Eucalyptus* spp., com número Kappa variando entre 16 e 21. Para o desenvolvimento dos filmes foi utilizado o acetato de celulose, fornecido pela empresa Rhodia Acetow (Santo André, São Paulo, Brasil). Todos os reagentes utilizados foram de grau analítico.

2.2 Obtenção dos nanocristais de celulose

Os nanocristais de celulose foram obtidos de acordo com metodologia descrita por Ma et al. (2017), com algumas modificações. A celulose foi submetida à hidrólise com solução de ácido sulfúrico (50 %) na proporção de 25:1 (mL/g de amostra). A hidrólise foi realizada sob temperatura controlada (45 °C) e agitação magnética durante 30 minutos. Após esta etapa, a solução foi colocada em um banho de gelo e adicionada de água destilada (150 mL) para interromper o processo de hidrólise. A solução obtida foi submetida à centrifugação durante 30 minutos a 8000 g, sendo o sobrenadante descartado e o processo de lavagem e centrifugação repetido até atingir pH neutro do sobrenadante. O precipitado foi coletado, adicionado de 10 mL de água destilada e submetido à homogeneização em Ultra-Turrax® (IKA, modelo T25, China) durante 10 minutos e 7000 rpm. Para homogeneização do diâmetro médio dos nanocristais de celulose, a solução (10 mL) foi submetida à tratamento em desruptor de célula ultrassônico do tipo sonda (Modelo DES500, Unique Group, São Paulo, Brasil) com 2 ciclos de 2 minutos para cada 5 mL de amostra. O diâmetro médio e o índice de polidispersão das partículas foram determinados por espalhamento dinâmico de luz (BI-200 M goniometer, BI-9000AT digital correlator). O formato dos nanocristais de celulose antes e após o tratamento em ultrassom foi obtido através de um microscópio óptico Olympus CX 40, com um aumento de 40x.

2.3 Preparo dos filmes

Os filmes foram obtidos por meio da solubilização do biopolímero em acetona (3 g de acetato de celulose/100 mL de solvente) sob agitação mecânica (4h – 25°C), com adição de 3% de Tween 80 como plastificante. Os nanocristais de celulose foram adicionados à solução filmogênica nas concentrações de 0,5; 0,75; 1,0 e 1,5% (g/g de biopolímero). A solução foi colocada em placas de vidro e submetida à secagem sob condições controladas para evaporação do solvente (24 h, 25°C e ~30%UR).

2.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por meio de um texturômetro (Stable Micro Systems, TA. XT2i, Reino Unido) de acordo com a ASTM D882 (American Society for Testing and Materials, 2012). A espessura dos filmes foi determinada com um micrômetro digital (Digimess, IP40, Brasil) através da leitura em pontos aleatórios da amostra.

2.5 Permeabilidade ao vapor de água

Os filmes foram fixados na parte superior de cápsulas de permeação (63 mm de diâmetro) contendo cloreto de cálcio anidro (0% UR). As amostras foram armazenadas em uma cuba sob condições controladas de temperatura (25 °C) e umidade relativa (75 %) (ASTM, 2000).

3. RESULTADOS

O efeito do tratamento em ultrassom do tipo sonda no formato dos nanocristais de celulose é apresentado na Figura 1.

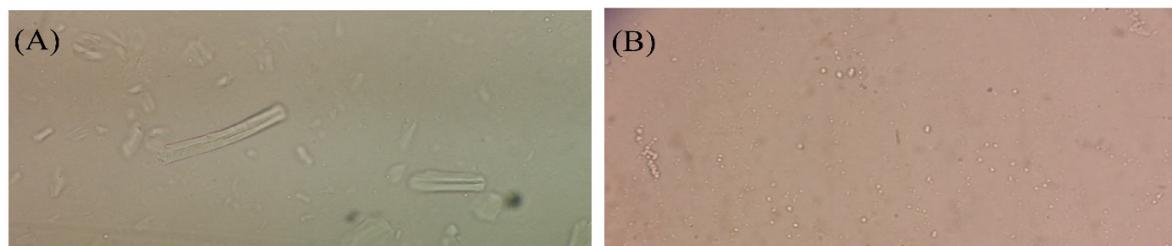


Figura 1. Aspecto visual dos nanocristais de celulose antes (A) e depois do tratamento em ultrassom (B). Imagens de microscópio óptico, aumento de 40x.

O diâmetro médio dos nanocristais de celulose antes e após o tratamento em ultrassom do tipo sonda é apresentado na Tabela 1.

Tabela 1. Diâmetro médio dos nanocristais de celulose antes e após o tratamento em ultrassom.

Nanocristais de celulose antes do tratamento em ultrassom		Nanocristais de celulose após o tratamento em ultrassom	
Diâmetro		Diâmetro	
%	nm	%	nm
13,8	3360	100	72,85 ± 6,58
58,7	295,5		
26,5	103,2		

As propriedades de resistência à tração (TS), alongamento na ruptura (E) e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de acetato de celulose com diferentes concentrações de nanocristais de celulose são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2. Propriedades mecânicas e permeabilidade ao vapor de água de filmes de acetato de celulose com diferentes concentrações de nanocristais de celulose.

Filmes	Resistência à Tração (MPa)	Elongação (%)	Permeabilidade ao Vapor de Água (g mm m ⁻² h ⁻¹ kPa ⁻¹)
Acetato puro	67,48 ± 4,32 ^b	3,66 ± 0,71 ^b	0,032 ± 0,002 ^a
Controle	65,61 ± 3,92 ^b	13,07 ± 2,77 ^a	0,035 ± 0,001 ^a
0,5% NC	67,56 ± 5,00 ^b	3,95 ± 0,49 ^b	0,021 ± 0,002 ^b
0,75 % NC	65,69 ± 2,62 ^b	4,01 ± 0,21 ^b	0,024 ± 0,001 ^b
1,0 % NC	63,35 ± 2,94 ^b	3,97 ± 0,38 ^b	0,023 ± 0,002 ^b
1,5% NC	78,77 ± 3,43 ^a	4,16 ± 0,30 ^b	0,025 ± 0,001 ^b

NC = Nanocristais de celulose. Letras diferentes na mesma coluna representam diferença significativa ($p < 0,05$) pelo teste de Tukey, utilizando o software Statistica 12.0 (Statsoft Inc., Tulsa, EUA).

4. DISCUSSÃO

Os nanocristais de celulose apresentaram formato de haste (Figura 1), com partículas com diâmetro na escala micrométrica (13,8 %) e elevado índice de polidispersão ($2,90 \pm 0,40$), relacionada a não homogeneidade da amostra (Tabela 1). O tratamento em ultrassom proporcionou a obtenção de partículas na escala nanométrica ($72,85 \pm 6,58$ nm), com formato esférico (Figura 2) e diminuição significativa do índice de polidispersão ($1,26 \pm 0,25$), mas com o mesmo rendimento ($32,19 \pm 2,86$ %). As propriedades dos nanocristais estão associadas aos parâmetros de obtenção (tipo de ácido, tempo e temperatura de hidrólise), em que o tratamento em ultrassom pode contribuir para obtenção de partículas esféricas, associada a organização de hastes curtas de celulose através de pontes de H interfaciais (Naduparambath et al., 2018).

Somente a maior concentração de nanocristais de celulose (1,5%) conferiu um aumento significativo da resistência à tração ($p < 0,05$). Contudo, todas as demais concentrações apresentaram redução significativa ($p < 0,05$) do alongamento na ruptura e permeabilidade ao vapor de água. Este comportamento é associado à transferência da carga aplicada para a interface polímero-nanocristais e obtenção de uma estrutura com maior rigidez e resistência à tração. Outro fator é a característica dos nanocristais de celulose, que são obtidos através da hidrólise da região amorfa da celulose e liberação da região cristalina, em que a permeabilidade é maior nas regiões amorfas, o que pode contribuir para menor interação com as moléculas de água em regiões cristalinas (Bedane et al., 2015; Corsello et al., 2017; Huq et al., 2012).

5. CONCLUSÕES

O tratamento em ultrassom do tipo sonda proporcionou a obtenção de partículas somente na escala nanométrica e manutenção do rendimento, em que a polpa de celulose Kraft branqueada de *Eucalyptus* spp. demonstrou ser uma boa opção para obtenção de nanocristais de celulose. A adição de nanocristais conferiu a obtenção de filmes com maior resistência à tração e menor permeabilidade ao vapor de água, o que pode contribuir para estabilidade de alimentos com baixo teor de umidade durante o armazenamento.

6. REFERÊNCIAS

American Society for Testing and Materials, 2012. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM Int.

American Society for Testing and Materials, 2012. ASTM D882: Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. ASTM Int. 12.

Bedane AH, Eic M, Farmahini-Farahani M, Xiao H. Water vapor transport properties of regenerated cellulose and nanofibrillated cellulose films. *J. Memb. Sci.* 2015; 493, 46–57.

Carvalho DM, Takeuchi KP, Geraldine RM, Moura CJ de, Silveira MFA. Filme ativo de acetato de celulose incorporado com nanosuspensão de curcumina. *Polímeros* 2017; 27, 70–76.

González K, Retegi A, González A, Eceiza A, Gabilondo N. Starch and cellulose nanocrystals together into thermoplastic starch bionanocomposites. *Carbohydrate. Polymers* 2017; 117, 83–90.

Huq T, Salmieri S, Khan A, Khan RA, Le Tien C, Riedl B, Frascini C, Bouchard J, Uribe-Calderon J, Kamal MR, Lacroix M. Nanocrystalline cellulose (NCC) reinforced alginate based biodegradable nanocomposite film. *Carbohydrate Polymers* 2012; 90, 1757–1763.

Löbmann K, Svagan AJ. Cellulose nanofibers as excipient for the delivery of poorly soluble drugs. *International Journal of Pharmaceutics* 2017; 533, 285–297.

Ma X, Cheng Y, Qin X, Guo T, Deng J, Liu X. Hydrophilic modification of cellulose nanocrystals improves the physicochemical properties of cassava starch-based nanocomposite films. *LWT - Food Sci. Technol.* 2017; 86, 318–326.

Naduparambath S, Jinita TV, Shaniba V, Sreejith MP, Balan A.K., Purushothaman E. Isolation and characterisation of cellulose nanocrystals from sago seed shells. *Carbohydrate Polymers* 2018; 180, 13–20.