

Filmes de Celulose Nanofibrilada com Incorporação de Minerais como Substitutos de Plásticos em Embalagens Alimentares: Potencialidades e Dificuldades

>

Luís Alves*

Eduardo Ferraz

Julio Santarén

Paulo J. T. Ferreira

Ana Ramos

Maria G. Rasteiro

José A. F. Gamelas

Nanofibrillated Cellulose Films with Incorporation of Minerals as Substitutes for Plastics in Food Packaging: Potentialities and Drawbacks. Cellulose nanofibrils (CNF) are nanomaterials with promising properties to be used in food packaging, being thus logical substitutes to petroleum-based polymers, specifically plastics. However, these materials present some drawbacks, being the major one their very high cost. The combination of CNF with clay minerals presents an excellent way to produce valuable materials with acceptable cost, and, at the same time, it would be possible to improve the characteristics of the formed materials, such as gas barrier. To produce composite films two strategies can be used: solvent casting or filtration followed by hot-pressing. The films obtained by filtration presented higher tensile strength and Young's modulus, compared with the ones obtained by solvent casting. Also, filtration procedure largely reduced the time necessary to produce films. Thus, this technique demonstrates to be the most suitable to produce composite films in a fast way and with improved mechanical properties.

Celuloses nanofibriladas (CNF) são nanomateriais com propriedades promissoras para produção de embalagens alimentares, sendo substitutos lógicos de polímeros de base petroquímica, especificamente plásticos. Contudo, estes materiais apresentam algumas limitações, como o seu elevado custo. A combinação de CNF com minerais argilosos representa uma excelente abordagem para a produção de materiais de elevado valor acrescentado com custos aceitáveis, possibilitando ainda a melhoria de algumas propriedades dos materiais, como por exemplo o efeito barreira a gases. Para a produção de filmes compósitos podem ser seguidas duas estratégias: evaporação de solvente ou filtração seguida de prensagem a quente. Os filmes obtidos por filtração apresentam propriedades mecânicas superiores às dos obtidos por evaporação de solvente e são preparados mais rapidamente. Assim, esta técnica apresenta-se como a mais apropriada e eficiente para a produção de filmes compósitos com boas propriedades mecânicas.

Introdução

O uso de plásticos generalizou-se nas últimas décadas devido às suas excelentes propriedades e baixo custo. Em anos recentes, e com o crescimento da consciência ambiental da população, temas relacionados com

os impactos dos microplásticos foram trazidos para a discussão pública [1]. Atualmente, os macro- e os microplásticos são vistos como uma das principais fontes de contaminação dos oceanos e originaram uma

forte aposta dos governos na investigação de soluções para mitigar este flagelo e na descoberta de materiais alternativos. Se parte do problema dos plásticos pode ser reduzido pelo correto uso e reutilização de alguns deles, a larga utilização de plásticos de uso único, como é o caso de embalagens alimentares, contribui largamente para a contaminação dos meios aquáticos com plásticos e microplásticos [1]. Estima-se que a nível mundial a quantidade de plásticos usados para produção de embalagens alimentares ascenda a aproximadamente 200 Mt anualmente [2], sendo os polímeros usados maioritariamente de origem petrolífera, tais como o polietileno tereftalato (PET), o policloreto de vinilo (PVC) e o polietileno (PE). Estes materiais não são biodegradáveis, pelo que as embalagens alimentares apresentam uma pegada ecológica muito elevada. Assim, urge desenvolver e produzir alternativas 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 esses requisitos.

Preparação de celuloses nanofibriladas

A investigação científica à volta da problemática da substituição de plásticos é realizada em todo o planeta, sendo que os países do norte da Europa, nomeadamente a Suécia e a Finlândia, têm realizado uma forte aposta nesta temática [3]. Em Portugal existem também vários grupos de investigação que se dedicam a este campo, como é o caso do Grupo de Tecnologias de Partículas, Polímeros e Biomateriais do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta da Universidade de Coimbra, onde se insere o projeto FILCNF¹. Este visa o desenvolvimento de uma nova geração de filmes compósitos preparados

a partir de celuloses nanofibriladas, obtidas de pasta branqueada de eucalipto. Estes materiais compósitos apresentam algumas propriedades altamente atrativas para o fabrico de embalagens alimentares, tais como elevada biodegradabilidade, possível biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas. Existem, contudo, alguns fatores que atualmente condicionam a sua aplicação em larga escala. O primeiro fator prende-se com o elevado custo de produção de celuloses nanofibriladas (Figura 1). Outros fatores estão relacionados com a elevada hidrofilicidade das CNF e com uma consequente baixa barreira ao vapor de água dos filmes resultantes.

Se algumas das etapas necessárias à obtenção das fibras de celulose estão bem implementadas nas indústrias da pasta e do papel, e são, portanto, economicamente viáveis, os passos seguintes apresentam ainda algumas limitações, tanto a nível económico como a nível de aumento de escala, principalmente na fase da homogeneização. As maiores contribuições para os elevados custos de preparação encontram-se na elevada quantidade de energia que é usada na homogeneização (cerca de 20 kWh por kg de celulose, no caso de duas passagens), e que é transversal à preparação de qualquer tipo de CNF [4]. Também os reagentes usados na preparação de alguns tipos de CNF, como é o caso das obtidas por oxidação mediada por TEMPO (2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxil), as carboximetiladas ou as catiónicas, representam um elevado custo económico [5]. Alternativamente ao uso de pré-tratamentos químicos, a aplicação de pré-tratamentos enzimáticos representa uma opção economicamente mais favorável [6], no entanto os rendimentos de fibrilação são bastante baixos não permitindo, por exemplo, a produção de filmes de elevada transparência.

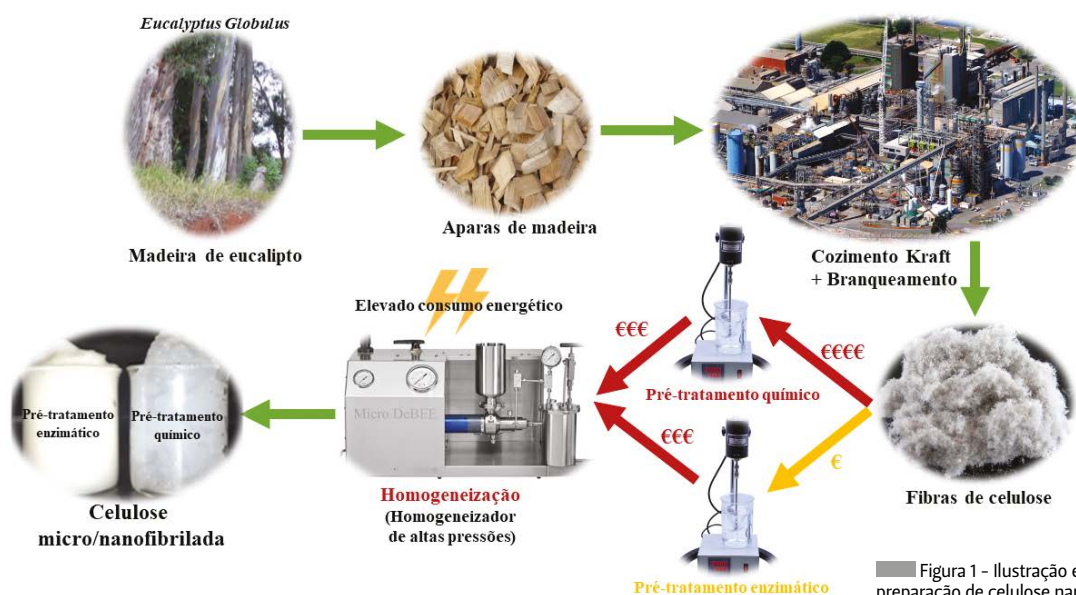


Figura 1 - Ilustração esquemática da preparação de celulose nanofibrilada.

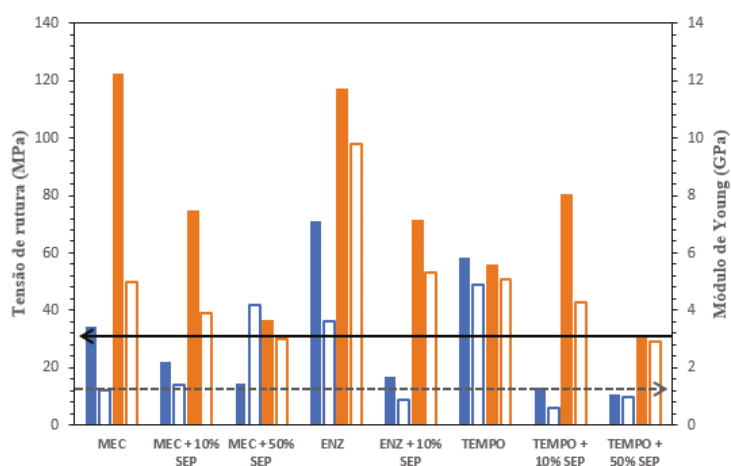
Preparação de filmes compósitos

A incorporação de minerais fibrosos em filmes surge como uma oportunidade de melhoria das propriedades de barreira numa perspectiva de redução de custos. Existem na literatura diversos estudos onde são usados minerais com morfologia lamelar, sendo a montmorilonite, a vermiculite, a saponite e a caulinite alguns exemplos dos minerais mais explorados até à data [7]. No projeto referido (FILCNF) pretendem-se desenvolver filmes compósitos com incorporação de minerais com morfologia fibrosa, ainda não explorados nem na literatura nem comercialmente, como é o exemplo da sepiolite. É importante também referir que este mineral, tal como as CNF, não apresenta qualquer risco para a saúde humana nem para o meio ambiente [8].

Para se obterem 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 modo a proporcionar uma boa mistura entre os componentes foi usado um agitador de alta velocidade, amplamente usado na indústria para a dispersão de minerais, que permite uma boa homogeneização e uma fácil adequação a testes em maior escala. Outro aspeto com grande relevância nas propriedades dos filmes produzidos é o seu método de preparação. 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 quente [7]. Na Figura 2 apresentam-se as propriedades mecânicas medidas para filmes preparados por ambos os métodos no âmbito do projeto supra indicado.

Figura 2 - Propriedades mecânicas - tensão de rutura (barras com o interior preenchido a azul ou laranja) e módulo de Young (barras com o interior branco) - de filmes obtidos por evaporação de solvente (barras com cor azul) e por filtração/prensagem (barras com cor laranja). As setas (contínua de cor preta - tensão de

rutura; tracejada de cor cinzenta - módulo de Young) indicam os valores reportados na literatura para filmes de plástico (polietileno de alta densidade) [9]. MEC: CNF obtida apenas com tratamento mecânico; ENZ: CNF obtida com pré-tratamento enzimático; TEMPO: CNF obtida por oxidação mediada por TEMPO; SEP: sepiolite.



Dos resultados obtidos é possível concluir que a preparação por filtração seguida de prensagem a quente melhora significativamente as propriedades mecânicas dos filmes, sendo essa melhoria mais acentuada no caso de CNF MEC sem adição de minerais, CNF ENZ com adição de 10% de sepiolite, e CNF TEMPO com adição de 10% e 50% de sepiolite. Note-se que de acordo com os dados da literatura, todos os filmes compósitos produzidos por filtração/prensagem apresentam propriedades mecânicas superiores às dos filmes de plástico (por exemplo, polietileno e polipropileno) [9], contrariamente aos filmes obtidos por evaporação de solvente. Uma possível explicação para as melhores propriedades mecânicas obtidas poderá estar relacionada com a superior organização e orientação das CNF e fibras de sepiolite proporcionadas pelo passo de filtração [7]. É ainda possível observar que, de modo geral, a incorporação de minerais tem impacto nas propriedades mecânicas dos filmes bem como na transparência, levando à sua diminuição, principalmente nos filmes com CNF TEMPO (Tabela 1).

Tabela 1 - Transparência dos diferentes filmes preparados por filtração + prensagem a quente.

Filme	Transparência (%)
MEC	59,3
MEC + 10% SEP	43,4
MEC + 50% SEP	27,6
ENZ	60,5
ENZ + 10% SEP	49,5
TEMPO	82,9
TEMPO + 10% SEP	63,1
TEMPO + 50% SEP	31,8

Este método de preparação de filmes apresenta-se como vantajoso já que permite reduzir o tempo de preparação de mais de 200 h (*solvent casting*) para um máximo de cerca de 4 h (filtração de filmes de CNF TEMPO), mas também produzir filmes de diferentes espessuras/gramagens. No entanto, existem ainda algumas limitações tais como a difícil separação da membrana usada na filtração do filme após secagem e, ainda, a demora relativa do processo de filtração quando são produzidos filmes com CNF carregadas eletrostaticamente (CNF TEMPO, carboximetiladas ou catiónicas). Por

exemplo, as CNF TEMPO preparadas no projeto FILCNF apresentam um potencial zeta de cerca de -41 mV e as CNF MEC e CNF ENZ apresentam um potencial zeta de cerca de -14 mV e -18 mV, respetivamente. Assim, para a filtração de filmes de 40 g/m² preparados com CNF TEMPO são necessárias cerca de 4 h, enquanto no caso de CNF MEC ou ENZ é possível diminuir o tempo de filtração para cerca de 30-40 min. No âmbito do projeto FILCNF estão a ser implementadas novas metodologias simplificadas de preparação através do método de filtração/prensagem que permitam a produção de filmes com propriedades melhoradas, nomeadamente propriedades mecânicas e propriedades de barreira. Estas metodologias são especialmente dirigidas para as nanoceluloses CNF TEMPO e passam por alterar as propriedades físico-químicas das suspensões obtidas, nomeadamente pelo controlo de pH através da adição de ácidos específicos [10]. Com base nos estudos já efetuados foi possível, por exemplo, diminuir o tempo de filtração para a preparação de filmes de apenas CNF TEMPO de 4 h para cerca de 1 h e 40 min, sendo ainda melhoradas as propriedades mecânicas dos filmes resultantes.

Conclusões

A substituição de plásticos de uso único é um assunto de elevado relevo social e ambiental, pelo que são prioritárias as estratégias capazes de desenvolver materiais com propriedades adequadas a essas aplicações. O uso de CNF e minerais, na forma de filmes compósitos, para aplicação em embalagens alimentares apresenta-se como uma alternativa atraente a nível ambiental dada a sua biodegradabilidade. No entanto, existem ainda algumas barreiras que necessitam ser ultrapassadas de modo a permitir o uso generalizado destes materiais para os fins desejados. O elevado custo energético e económico (principalmente das CNF preparadas através de pré-tratamentos químicos), bem como algumas dificuldades técnicas na preparação dos filmes (separação do filme da membrana de filtração) condicionam neste momento um avanço mais rápido na substituição dos plásticos em embalagens alimentares. Espera-se, no entanto, que estas dificuldades sejam ultrapassadas a curto prazo dado o elevado número de trabalhos de investigação científica neste domínio.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao Programa Operacional Regional do Centro na sua componente FEDER e à Fundação para a Ciência e Tecnologia (FCT) pelo apoio financeiro ao 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). Agradece-se ainda ao RAIZ pelo fornecimento da pasta branqueada de *Eucalyptus globulus*, assim como aos centros de investigação CIEPQF (UIDB/00102/2020) e Techn&Art (UID/05488/2018) pelas condições e meios disponibilizados.

Nota

¹FILCNF - *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).

Referências

- [1] S. Magalhães, L. Alves, B. Medronho, A. Romano, M. d. G. Rasteiro, *Molecules* **2020**, 25, 3954. DOI: 10.3390/molecules25173954.
- [2] N. P. Mahalik, A. N. Nambiar, *Trends Food Sci. Technol.* **2010**, 21, 117-128. DOI: doi.org/10.1016/j.tifs.2009.12.006.
- [3] P. Dhar, V. Katiyar, *Benchmarking nanocellulose production: scale-up strategies and life-cycle assessment in Cellulose Nanocrystals*, De Gruyter, **2020**, pp. 49-80. DOI: 10.1515/9783110648010-003.
- [4] S. Ang, V. Haritos, W. Batchelor, *Cellulose* **2019**, 26, 4767-4786. DOI: 10.1007/s10570-019-02400-5.
- [5] A. Serra, I. González, H. Oliver-Ortega, Q. Tarrés, M. Delgado-Aguilar, P. Mutjé, *Polymers* **2017**, 9, 557. DOI: 10.3390/polym9110557.
- [6] M. Delgado-Aguilar, I. González Tovar, Q. Tarrés, M. Alcalá, M. À. Pèlach, P. Mutjé, *BioResources* **2015**, 10, 5345-5355. DOI: 10.15376/biores.10.3.5345-5355.
- [7] L. Alves, E. Ferraz, J. A. F. Gamelas, *Adv. Colloid Interface Sci.* **2019**, 272, 101994. DOI: 10.1016/j.cis.2019.101994.
- [8] A. López-Galindo, C. Viseras, P. Cerezo, *Appl. Clay Sci.* **2007**, 36, 51-63. DOI: 10.1016/j.clay.2006.06.016.
- [9] M. Amjadi, A. Fatemi, *Polymers* **2020**, 12, 1857. DOI: 10.3390/polym12091857.
- [10] L. Alves, E. Ferraz, A. F. Lourenço, P. J. Ferreira, M. G. Rasteiro, J. A. F. Gamelas, *Carbohydr. Polym.* **2020**, 237, 116109. DOI: 10.1016/j.carbpol.2020.116109.

>

Ana Ramos

FibEnTech – Fiber Materials and Environmental Technologies.

Universidade da Beira Interior.

Investigadora do Centro de Investigação FibEnTech – *Fiber Materials and Environmental Technologies* da Universidade da Beira Interior. O seu trabalho de investigação centra-se na área dos materiais celulósicos, principalmente papel e filmes para embalagens alimentares.

ammr@ubi.pt

ORCID.org/0000-0002-7324-1070

>

Eduardo Ferraz

Centro de Tecnologia, Restauro e Valorização das Artes.

Instituto Politécnico de Tomar.

Investigador do Centro de Investigação Techn&Art e Professor Adjunto Convocado do Instituto Politécnico de Tomar. Desenvolve trabalho de investigação nas áreas dos minerais argilosos, reciclagem e valorização de resíduos industriais e em cal e argamassas de cal.

ejmoferraz@ipt.pt

ORCID.org/0000-0003-4717-6305

>

José A. F. Gamelas

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta.

Universidade de Coimbra.

Investigador do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta da Universidade de Coimbra. O seu trabalho de investigação centra-se em produtos derivados de celulose, polioxometalatos e materiais híbridos/compósitos orgânico-inorgânicos.

jafgas@eq.uc.pt

ORCID.org/0000-0002-1474-767X

>

Julio Santarén

Ex-Tolsa SA.

Foi diretor de inovação tecnológica na TOLSA S.A. As suas atividades de investigação e desenvolvimento têm sido focadas essencialmente em

aplicações industriais de minerais argilosos, incluindo o estudo de propriedades reológicas e modificação da superfície de argilas, assim como no desenvolvimento de materiais nanoestruturados baseados em argilas.

jsantaren@tolsa.com

ORCID.org/0000-0002-4612-2519

>

***Luís Alves**

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta.

Universidade de Coimbra.

Investigador do Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta da Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade de Coimbra. Desenvolve o seu trabalho de investigação maioritariamente na área de biopolímeros.

luisalves@ci.uc.pt

ORCID.org/0000-0003-4447-5107

>

Maria G. Rasteiro

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta.

Universidade de Coimbra.

Professora Associada com Agregação no Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Desenvolve trabalho de investigação na área da tecnologia de partículas com foco, atualmente, em: caracterização de materiais granulares; valorização de resíduos; valorização e modificação da celulose; estudo de processos de floculação; novas tecnologias para monitorização e remoção de microplásticos; remediação de solos contaminados.

mgr@eq.uc.pt

ORCID.org/0000-0001-6084-4553

>

Paulo J. T. Ferreira

Centro de Investigação em Engenharia dos Processos Químicos e Produtos da Floresta.

Universidade de Coimbra.

Professor Associado com Agregação no

Departamento de Engenharia Química da Universidade de Coimbra. Os seus interesses principais estão na área dos materiais baseados em celulose (essencialmente pasta e papel) e na Ciência e Tecnologia de Partículas. O seu fator h-Scopus é de 22, tendo 75 artigos do SCl. Supervisionou seis estudantes de doutoramento e 49 estudantes de mestrado e participou em 19 projetos, tendo sido investigador principal em sete.

paulo@eq.uc.pt

ORCID.org/0000-0002-4503-6811