

## **Influência de Nanocristais de Celulose sobre Filmes de Gelatina de Tilápia**

T. M. dos Santos (1), A. M. B. Pinto (1), A. V. Oliveira (1), R. L. Claudino (1), M. S. M. Souza Filho (2), H. M. C. Azeredo (2)

Embrapa Agroindústria Tropical, Laboratório de Embalagens, R. Dra. Sara Mesquita, 2270, Pici, 60511-110 – Fortaleza – CE,  
[henriette.azeredo@embrapa.br](mailto:henriette.azeredo@embrapa.br)

(1) UFC; (2) Embrapa Agroindústria Tropical.

### **RESUMO**

*O objetivo do trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis a partir de gelatina de resíduos de tilápia adicionada de nanocristais de celulose (NC) e avaliar a influência da concentração de NC e do uso de ultrassom (US) sobre suas propriedades para futura aplicação como embalagem ou revestimento de alimentos. Os filmes foram feitos a partir de gelatina obtida de resíduos de tilápia e NC extraídos de línter, e foram avaliadas as propriedades mecânicas, de permeabilidade ao vapor de água (PVA) e opacidade. O uso de US foi efetivo para melhorar o módulo elástico e a barreira à água dos filmes. De forma geral, as propriedades dos filmes foram melhoradas pela adição de NC. A PVA diminuiu significativamente a partir de 10% NC, a resistência à tração e o módulo elástico aumentaram a partir de 5%, e a elongação e opacidade não foram afetadas.*

Palavras-chave: nanocelulose, filmes nanocompósitos, gelatina, pescados

### **INTRODUÇÃO**

O número de pesquisas sobre materiais biodegradáveis é crescente devido à grande quantidade de lixo gerada pela produção de plásticos oriundos do petróleo (1) e à diminuição de recursos fósseis. Entre os materiais biodegradáveis que se destacam, está a gelatina, que vem sendo estudada para utilização em filmes comestíveis devido à abundância de sua matéria-prima, baixo custo de produção e disponibilidade global, além de excelente

propriedade de formar filmes. As fontes tradicionais de gelatina são principalmente pelas suínas e bovinas; porém, devido a restrições religiosas e preocupações sobre a disseminação da encefalopatia espongiforme bovina, alternativas para as gelatinas de origem animal estão em crescente demanda. Por isso, gelatinas de peixes vêm sendo bastante estudadas, representando alternativa potencial.

Uma importante fonte de gelatina com origem na aquicultura é a tilápia, especialmente devido à grande quantidade de resíduos oriundos do seu processamento, ricos em colágeno, a partir do qual se produz gelatina. Na aquicultura continental nacional, a tilápia é a espécie mais produzida, representando 39,4% da produção (2). O rendimento da produção de filé a partir dessa espécie geralmente fica em torno de 30%, enquanto os 70% restantes são resíduos do processamento (3). A obtenção de filmes de gelatina obtida de resíduos da filetagem da tilápia é uma forma potencial de agregação de valor à indústria de beneficiamento de tilápia.

Filmes de gelatina apresentam boa barreira ao oxigênio, porém têm relativamente pobre barreira ao vapor de água. Nanocristais de celulose têm sido avaliados como material de reforço em matrizes poliméricas, pelo seu potencial em melhorar suas propriedades mecânicas e ópticas, dentre outras (4). Dentre as fontes de celulose, o línter, fibra curta restante na semente do algodão após o descaroçamento, se destaca pela disponibilidade e alto teor de celulose, sendo atrativo para a produção sustentável, pois é visto como um co-produto de baixo valor dentro da cadeia produtiva das fibras destinadas ao setor têxtil (5). O estudo de incorporação de NC a filmes de gelatina é importante para melhorar as propriedades de barreira e mecânicas dos filmes.

O objetivo do trabalho foi desenvolver filmes biodegradáveis a partir de gelatina de resíduos de tilápia adicionados de NC e plastificados com glicerol, e avaliar a influência da concentração de NC e do uso de US em suas propriedades mecânicas, de PVA e opacidade, para futura aplicação como embalagem de alimentos.

## **MATERIAIS E MÉTODOS**

### Materiais

A gelatina utilizada (pH 5,45 e força de gel 139 Bloom) foi obtida no Laboratório de Tecnologia de Biomassa (LTB) da EMBRAPA Agroindústria Tropical (CNPAT) a partir dos resíduos da filetagem de tilápia (*Oreochromis Niloticus*), obtidos no Centro de Pesquisas Ictiológicas Rodolpho Von Ihering (Pentecoste, CE) do DNOCS em máquina despolpadora de pescado (High Tech, HT 250) para obtenção de carne mecanicamente separada (CMS). Os resíduos são constituídos de pele, cabeças, escamas, espinhas, nadadeiras peitorais e aparas do toailete do filé. O plastificante utilizado foi o glicerol. Os nanocristais de celulose utilizados foram cedidos pelo LTB, e extraídos por hidrólise ácida a partir de línter do cultivar Delta Opal, cedido pela Embrapa Algodão. Os nanocristais apresentavam comprimento de 177 nm, largura de 12 nm, e índice de cristalinidade de 90,5%.

#### Preparação das soluções filmogênicas e dos filmes

As soluções filmogênicas foram obtidas utilizando-se 9,6% de gelatina em água, com 25% de glicerol (com base na gelatina). A gelatina foi hidratada em temperatura ambiente, aquecida a  $50\pm 5^{\circ}\text{C}$  e mantida a essa temperatura por 15 minutos, com agitações periódicas da solução. A solução foi homogeneizada em UltraTurrax IKA T25 a 10000 rpm por 10 min. Nos tratamentos com NC, estes foram adicionados durante os primeiros 2 min de homogeneização. Nos tratamentos com US, a mistura homogeneizada foi tratada em processador ultrassônico HIELSCHER UP400S (potência de 400 W e frequência automática de 24 kHz) por 10 min, com amplitude máxima de 100%, pulso máximo de 1 e sonotrodo de titânio H22 (ponta de diâmetro 22 mm). Em seguida, a mistura passou por degasagem em bomba de vácuo (BUCHI, modelo V-700) por 1 h. Foram avaliadas as concentrações 0, 5, 10 e 15% de NC (base seca), sem e com US.

Os filmes foram obtidos pela técnica de *casting*. As soluções filmogênicas foram vertidas sobre placas de vidro cobertas por superfície de poliéster (Mylar®), puxadas com o auxílio de uma barra de alumínio na espessura de 1 mm, e mantidas a  $24^{\circ}\text{C}$  por 24 h para secagem.

#### Análises

Antes das análises, os filmes foram condicionados em dessecadores com solução saturada de nitrato de magnésio a 25°C, para manter uma UR de 55 ± 2%, durante no mínimo 40 h.

A PVA foi determinada segundo método gravimétrico ASTM E96-00 (6). Os filmes em formato de disco foram selados no topo de células de permeação (49 mm de diâmetro, 13,2 mm de altura) contendo 6 mL de água, que foram colocadas em dessecador vertical ARSEC DCV-040 com circulação de ar contendo sílica gel (0% UR). As células foram mantidas a 25°C e 30% UR durante no mínimo 24 h, ao longo das quais foram pesadas 8 vezes, sendo feitas 7 repetições para cada tratamento.

As propriedades mecânicas foram medidas de acordo com o método ASTM D638-01 (7). Foram utilizados corpos de prova em formato de gravata de 100 mm por 6,3 mm na região de deformação. As análises foram feitas em quintuplicata em uma máquina universal de ensaios Emic DL-3000, com célula de carga de 100 N, separação inicial entre garras de 5 cm, e velocidade de 10mm/min.

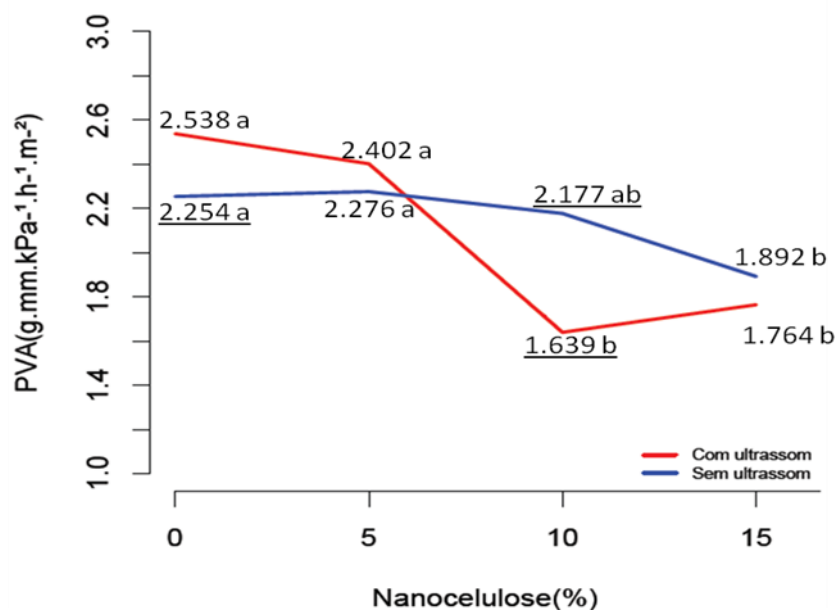
A opacidade dos filmes foi determinada de acordo com método proposto por Gontard; Gontard e Cuq (8), utilizando espectrofotômetro (Varian, Cary 50).

Foi realizado o Teste de Tukey ( $p < 0,05$ ) para avaliar diferenças significativas com o aumento de NC nos filmes, e o Teste t ( $p < 0,05$ ) para comparar amostras com e sem US. Utilizou-se o programa Minitab, versão 15.

## **RESULTADOS E DISCUSSÃO**

A Figura 1 apresenta os valores de PVA com o aumento de NC e em função da utilização de US. Quanto menor a PVA, maior a eficiência dos filmes como agentes de barreira à umidade. A PVA dos filmes sem NC apresentou valores entre 2,25 e 2,54 g.mm.kPa<sup>-1</sup>.h<sup>-1</sup>.m<sup>-2</sup>. Devido à hidroflicidade, o glicerol pode ter contribuído para aumentar a PVA, já que sua alta capacidade de interagir com água facilita a solubilização e permeação do filme. A redução de PVA foi significativa ( $p < 0,05$ ) com o aumento de NC a 15% sem US e na concentração de 10% com US, indicando que o NC melhorou a barreira ao vapor de água dos filmes, e que o uso de ultrassom melhora sua eficiência devido à melhor dispersão dos nanocristais na matriz. O aumento da resistência à água com o incremento de nanocelulose também foi encontrado

em filmes de gelatina adicionados de nanocelulose bacteriana (9). De acordo com os autores citados (9), esse aumento de resistência se deve à baixa higroscopicidade de nanocristais de celulose de alta cristalinidade, pois a transmissão de vapor de água ocorre preferencialmente por meio das áreas amorfas de celulose, e a ausência de tais áreas desordenadas em nanocristais de celulose pode reduzir a PVA.



**Figura 1** - Efeito da concentração de NC e US sobre a PVA de filmes de gelatina de resíduos de tilápia. Valores na mesma sequência seguidos da mesma letra não diferem significativamente (Tukey,  $P < 0,05$ ). Pares de valores sublinhados (mesmo teor de nanocelulose) indicam diferenças significativas (teste t,  $p < 0,05$ ).

Os resultados dos testes mecânicos estão representados na Tabela 1. A resistência a tração e o módulo elástico dos filmes melhoraram significativamente (a partir de 5%) com o aumento de NC, enquanto a alongação não variou significativamente. O uso de US aumentou o módulo elástico dos filmes, não apresentando influência na resistência a tração e na alongação. Os resultados de resistência a tração mostram que os NC foram eficientes como reforço na tensão dos filmes, tornando-os mais resistentes à ruptura. Em geral, os valores foram bem menores do que os encontrados para gelatina de outras fontes (9), o que se deve, principalmente, às características intrínsecas superiores das gelatinas de origem animal, como força de gel e composição de aminoácidos. Os valores de alongação não variaram em função

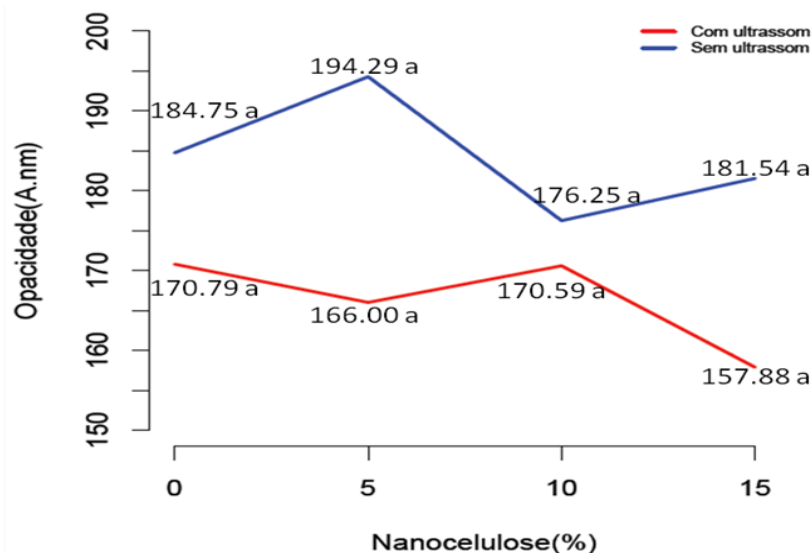
da adição de NC nem em função do uso de US. O módulo elástico expressa a rigidez do material e é relacionado a propriedades intrínsecas do mesmo. Observa-se nos resultados que a NC e o uso de US foram efetivos no aumento do módulo elástico. A eficiência do uso de NC pode ser explicada pelas características de força e rigidez da celulose. A melhoria expressiva com US ressalta a importância de um processo adequado de dispersão sobre as características dos filmes.

Tabela 1 - Efeito da concentração de NC e US sobre as propriedades mecânicas de filmes de gelatina de resíduos de tilápia.

Nanocelulose	Resistência à Tração (MPa)		Elongação na Ruptura (%)		Módulo Elástico (MPa)	
	Sem US	Com US	Sem US	Com US	Sem US	Com US
0%	16,31 b	16,28 b	13,95 a	18,63 a	<u>475,68 b</u>	<u>608,92 c</u>
5%	17,00 a	16,93 a	13,09 a	17,45 a	592,61 a	633,39 bc
10%	16,99 a	17,01 a	13,41 a	14,81 a	614,41 a	659,09 a
15%	16,81 ab	16,83 a	13,49 a	15,49 a	<u>640,20 a</u>	<u>740,14 a</u>

Valores na mesma coluna seguidos da mesma letra não diferem significativamente (Tukey,  $p < 0,05$ ). Pares de valores sublinhados (mesmo teor de nanocelulose) indicam diferenças significativas (teste t,  $p < 0,05$ ).

A opacidade está inversamente relacionada à transparência, ou grau de transmissão de luz visível pelos filmes. Como a transparência é geralmente desejável em filmes comestíveis/biodegradáveis, é vantajoso que os reforços utilizados no filme não aumentem sua opacidade. A opacidade não variou significativamente com o aumento de NC e com uso de US (Fig. 2). Os valores baixos de opacidade encontrados, entre 150 e 200 A.nm, indicam filmes com boa transparência.



**Figura 2** - Efeito da concentração de NC e US sobre a opacidade de filmes de gelatina de resíduos de tilápia. Valores na mesma sequência seguidos da mesma letra não diferem significativamente (Tukey,  $p < 0,05$ ). Pares de valores sublinhados (mesmo teor de nanocelulose) indicam diferenças significativas (teste t,  $p < 0,05$ ).

## CONCLUSÕES

Foi possível obter filmes à base de resíduos de gelatina de resíduos da tilápia adicionados de NC a partir de linter por casting. Os nanocristais utilizados foram efetivos para reduzir a PVA significativamente com a utilização de 10% de NC e uso de ultrassom, e com 15% de NC com e sem ultrassom. A adição de NC melhorou a resistência à tração e o módulo elástico a partir de 5% e não interferiu na elongação e opacidade dos filmes. O uso de US melhorou a barreira ao vapor de água e módulo elástico e não influenciou as propriedades de tração, elongação e opacidade. O melhor filme obtido para aplicação em alimentos foi o com 10% de NC e com US, por apresentar melhor barreira à água e melhores propriedades mecânicas.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à UFC, Embrapa e Capes.

## REFERÊNCIAS

- (1) AVELLA, M.; DE VLIÉGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S.; VACCA, V.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, v. 93, p. 467–474, 2005.
- (2) BRASIL. **Boletim Estatístico da Pesca e Aquicultura Brasil**. Ministério da Pesca e Aquicultura. [S.l.]. 2010.

- (3) FREITAS, D. D. G. C.; RESENDE, A. L. S. S. 2012; FURTADO, A. A. L.; TASHIMA, L.; BECHARA, R. M. The sensory acceptability of a tilapia (*Oreochromis niloticus*) mechanically separated meat-based spread. **Brazilian Journal of Food Technology**. v. 15, n. 2, p. 166-173, 2012.
- (4) SILVA, D. J.; D'ALMEIDA, M. L. O. Nanocristais de celulose. **O Papel** v. 70, n. 07, p. 34 – 52, jul, 2009.
- (5) SHI, N.; SHANNON, T.G.; PELKY, E. Novel use of waste keratin and cotton linter fibers for prototype tissue papers and their evaluation. **BioResources**, v.5, n.3, p.1425-1435, 2010.
- (6) ASTM E96-00, **Annual book of American Standard Testing Methods**. ASTM, Philadelphia, 2000.
- (7) ASTM D638-01, **Annual book of American Standard Testing Methods**. ASTM, Philadelphia, 2001.
- (8) GONTARD, N.; GONTARD, S.; CUQ, J.-L. Edible wheat gluten films: influence of the main process variables on film properties using response surface methodology. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 57, n. 1, p. 190-199, jan./fev. 1992.
- (9) GEORGE, J.; SIDDARAMAIAH. High performance edible nanocomposite films containing bacterial cellulose nanocrystals. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, p. 2031– 2037, 2012.

### **Influence of Cellulose Nanocrystals on Tilapia Gelatin Films**

#### **ABSTRACT**

*The objective of this work was to develop biodegradable films from tilapia waste gelatin and cellulose nanocrystals (CN) and evaluate the influence of the concentration of NC and the use of ultrasound (US) on their properties for future use as food packaging or coating. Films were made from gelatin obtained from tilapia waste and CN extracted from linter, and were evaluated for mechanical properties, water vapor permeability (WVP) and opacity. The use of US was effective to improve the elastic modulus and the water barrier of films. The overall properties of the films were improved from NC addition. WVP decreased significantly from the addition of at least 10% NC. Tensile strength and elastic modulus were significantly increased from the addition of at least 5% NC. Both the elongation and opacity of films were not affected by NC addition.*

Key-words: nanocellulose, nanocomposite films, fish gelatin.