

## BIONANOCOMPÓSITOS DE AMIDO TERMOPLÁSTICO REFORÇADOS COM CELULOSE NANOESTRUTURADA VISANDO APLICAÇÃO EM CURATIVOS

### *BIONANOCOMPOSITES OF THERMOPLASTIC STARCH REINFORCED WITH NANOSTRUCTURED CELLULOSE FOR APPLICATION IN WOUND DRESSINGS*

**Karen de Souza do Prado<sup>1</sup>, Maria Natalia Castanho<sup>2</sup> e Jane M. F. Paiva<sup>3</sup>**

#### RESUMO

A escolha dos materiais usados na produção de curativos é importante, pois afeta o bem-estar e a recuperação dos pacientes. A seleção de materiais naturais, renováveis e biodegradáveis pode auxiliar também na redução do impacto ambiental destes curativos. Neste contexto, biopolímeros como o amido e a celulose são matérias-primas promissoras. Neste trabalho foram desenvolvidos bionanocompósitos de amido termoplástico reforçados com celulose nanoestruturada (NC) e funcionalizada (NCf) por meio de oxidação usando TEMPO (*N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), visando aplicação em curativos. Os bionanocompósitos foram

1 Doutora em Nanociências e Materiais Avançados (2019) pela Universidade Federal do ABC (UFABC, Santo André-SP). Possui Graduação em Ciência e Tecnologia (2013), Química (2017) e Engenharia de Materiais (2017) também pela UFABC. Durante a Graduação, foi bolsista do Programa Ciência sem Fronteiras na University of Toronto (Canadá, 2014), onde trabalhou no grupo de Polímeros, Interfaces e Ciência dos Materiais. Foi premiada pelo Conselho Regional de Química (CRQ-IV) e pela Associação Brasileira de Metalurgia, Materiais e Mineração (ABM) como melhor aluna dos cursos de Química e Engenharia de Materiais (2017), respectivamente. Durante o Doutorado, realizou estágio de pesquisa na Friedrich-Alexander Universität (Alemanha, 2018). Foi premiada pela Agência de Inovação da UFABC pela interação Universidade-Empresa (2019), pelos resultados alcançados em sua tese. Realizou Pós-Doutorado em Ciência dos Materiais na Universidade Federal de São Carlos (Sorocaba-SP, 2021). Possui experiência nas áreas de: síntese e modificação de nanopartículas (com ênfase em nanocelulose); processamento de compósitos e nanocompósitos poliméricos; reciclagem de polímeros e compósitos poliméricos; valorização de resíduos agroindustriais; na caracterização morfológica, química, estrutural, térmica e mecânica de materiais; e na aplicação de materiais poliméricos em diferentes áreas (biomédica, automotiva, embalagens, agroindustrial, dentre outras). E-mail: karen.s.prado@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-5119-4103>

2 Possui graduação em Engenharia Química pela Universidade de Sorocaba (2016), Mestrado em Ciência dos Materiais (2020), Doutorado em andamento em Ciência dos Materiais no Programa de Pós-Graduação em Ciência dos Materiais (PPGCM-So) na Universidade Federal de São Carlos - Campus Sorocaba (UFSCar-So). Atua na linha de pesquisa de Materiais Funcionais e Polímeros de Fontes Renováveis com ênfase em Síntese e Caracterização de Materiais Poliméricos Biodegradáveis. E-mail: nataliacastanho92@gmail.com. ORCID: <https://orcid.org/0000-0002-7261-797X>

3 Graduada em Engenharia Química pela EEL/USP-Lorena; Mestre e Doutora em Ciência e Engenharia de Materiais pela USP/São Carlos. Realizou Pós-Doutorado em Materiais e Processos Aeronáuticos na Divisão de Materiais do Departamento de Ciência e Tecnologia Aeroespacial (DCTA/ITA) em São José dos Campos-SP. Atualmente é Professora Titular na UFSCar (Universidade Federal de São Carlos). Foi coordenadora do Programa de Mestrado e de Doutorado em Ciência dos Materiais (PPGCM-So) da UFSCar/Campus Sorocaba. É docente do curso de graduação e do Mestrado em Engenharia de Produção da UFSCar/Campus Sorocaba. Possui experiência nas áreas de Materiais, Processos Químicos Industriais e Compósitos, atuando principalmente em pesquisas com: polímeros naturais e sintéticos, propriedades térmicas e mecânicas de compósitos poliméricos, fibras de alto desempenho (carbono, poliaramida, vidro) e fibras naturais. Atua também em pesquisa e extensão universitária nas áreas de Reciclagem de polímeros e outros materiais, Aproveitamento de Resíduos Industriais e Agroindustriais, Biomassa e Bioenergia, Economia Circular e Produção mais Limpa (P+L). É líder do grupo de pesquisa intitulado “Reciclagem de Materiais, Aproveitamento de Resíduos e Produção Mais Limpa” da UFSCar, certificado pelo CNPq. É membro do grupo de pesquisa “Engenharia da Sustentabilidade” da UFSCar, certificado pelo CNPq. E-mail: jane@ufscar.br. ORCID: <https://orcid.org/0000-0001-8924-6194>

preparados com 5% de amido, 5% de glicerol e 1% de nanocelulose, e os filmes foram processados por meio da técnica de *tape casting*, visando produção em larga escala. Os materiais e bionanocompósitos foram caracterizados por meio de FTIR, MEV, AFM, DRX, ensaios de tração e medidas de ângulo de contato. Foram obtidos filmes homogêneos, contínuos e transparentes com espessura de 0,20 mm. Observou-se que os bionanocompósitos apresentaram aumento superior a 94% na resistência à tração e a 150% na deformação máxima, comparados aos filmes de amido sem celulose nanoestruturada. Os valores de módulo de Young e de deformação máxima em tração são comparáveis a outros resultados reportados na literatura para filmes com potencial aplicação em curativos. Além disso, foram observados aumentos significativos nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos com a adição de apenas 1% em massa de celulose nanoestruturada. Estes resultados sugerem que os bionanocompósitos desenvolvidos neste trabalho possuem potencial de uso em curativos, uma vez que sua composição seja adequada.

**Palavras-chave:** amido; nanocompósito; nanocelulose; curativo.

## ABSTRACT

*The choice of materials used in the production of wound dressings is important as it affects the well-being and recovery of patients. The selection of natural, renewable and biodegradable materials can also help reduce the environmental impact of these dressings. In this context, biopolymers such as starch and cellulose are promising raw materials. In this work, thermoplastic starch bionanocomposites reinforced with nanostructured cellulose (NC) and functionalized cellulose (NCf) through oxidation using TEMPO (N-oxyl-2,2,6,6-tetramethylpiperidine) were developed, aiming for application in wound dressings. The bionanocomposites were prepared with 5wt% starch, 5wt% glycerol and 1wt% nanocellulose, and the films were processed using the tape casting technique, aiming for large-scale production. The raw materials and bionanocomposites were evaluated using FTIR, SEM, AFM, XRD, tensile tests and contact angle measurements. Homogeneous, continuous and transparent films with a thickness of 0.20 mm were obtained. It was observed that the bionanocomposites showed an increase of more than 94% in tensile strength and 150% in maximum deformation, compared to starch films without nanostructured cellulose. The Young's modulus and maximum tensile strain values of the develop bionanocomposites are comparable to other results reported in the literature for films with potential application in dressings. Furthermore, significant increases in the mechanical properties of starch-based bionanocomposites were observed with the addition of only 1 wt% of nanostructured cellulose. These results suggest that the bionanocomposites developed in this work have potential for use in wound dressings, once their composition is optimized.*

**Keywords:** starch; nanocomposite; nanocellulose, wound dressing.

## INTRODUÇÃO

A escolha dos materiais utilizados para a produção de curativos é importante, pois afeta diretamente o bem-estar e a recuperação dos pacientes. Embora curativos tradicionais como a gaze ainda sejam muito utilizados, há alguns anos vem crescendo o interesse por curativos funcionais, que não apenas protejam o local do ferimento, mas que contribuam efetivamente para o processo de cicatrização (WITTAYA-AREEKUL *et al.*, 2006; LAURANO *et al.*, 2022). Neste contexto, se destacam alguns polímeros naturais como a celulose e o amido (SINGLA *et al.*, 2017; DELAVARI *et al.*, 2022; AKTURK, 2023).

A celulose é o biopolímero mais abundante na natureza (HABIBI *et al.*, 2010) e pode ser obtida de diversas fontes naturais como bactérias, plantas e até mesmo alguns animais marinhos, como o tunicado (KLEMM *et al.*, 2011; JURADO-CONTRERAS *et al.*, 2023). Quando possui dimensões nanométricas, a nanocelulose (NC) apresenta propriedades interessantes para uso em curativos funcionais como sua alta absorção de umidade, sendo capaz de absorver o fluido proveniente da ferida, mantendo a umidade necessária na área lesionada, e proporcionando melhora na cicatrização (SULAEVA *et al.*, 2015; PAL *et al.*, 2017; YANG *et al.*, 2024). Além disso, a NC pode ser extraída a partir de diversos resíduos lignocelulósicos agroindustriais como o bagaço de cana-de-açúcar, cascas (arroz, laranja, etc.), resíduos têxteis, dentre outros, tornando a sua utilização uma solução ambientalmente amigável para a destinação destes resíduos sólidos (GARCÍA *et al.*, 2016). Ademais, a NC apresenta excelentes propriedades mecânicas que permitem sua utilização como reforço em nanocompósitos poliméricos, melhorando sua resistência mecânica (KLEMM *et al.*, 2011; SHEN *et al.*, 2020).

Como um curativo ideal deve permitir o monitoramento em tempo real da cicatrização do ferimento sem a necessidade de remoção para verificar infecções e inflamações, o amido é outro biopolímero muito interessante para uso em curativos funcionais, pois permite a produção de filmes transparentes e biodegradáveis (BACAKOVA *et al.*, 2019). Além disso, estudos mostram que filmes de amido são ideais para a produção de curativos que visem interromper sangramentos, já que o amido é capaz de absorver proteínas, leucócitos e fibrinogênio do plasma, acelerando assim a coagulação (WU *et al.*, 2019).

No entanto, o amido termoplástico (TPS) tem algumas limitações associadas à sua alta natureza hidrofílica e baixas propriedades mecânicas (TORRES *et al.*, 2013; MATUSINHO *et al.*, 2024). Além de elevar as propriedades mecânicas dos filmes de TPS, alguns estudos revelaram que a NC tem o potencial de reduzir a absorção de água em bionanocompósitos de amido (ILYAS *et al.*, 2018). Por isso, o uso de nanocompósitos de TPS reforçados com NC surge como uma alternativa interessante para a produção de curativos funcionais, transparentes, resistentes, que auxiliem na cicatrização do ferimento e, ainda, que sejam sustentáveis, uma vez que são produzidos com matérias-primas de fontes vegetais e biodegradáveis.

Embora alguns esforços tenham sido feitos nos últimos anos, um dos maiores desafios em produzir em larga escala bionanocompósitos de amido termoplástico reforçados com NC é a sua dispersão na matriz polimérica, devido às fortes ligações de hidrogênio entre as nanopartículas de celulose nanoestruturada (ILYAS *et al.*, 2018). Neste aspecto, a funcionalização da NC resulta em nanopartículas mais estáveis, geralmente com cargas superficiais que promovem a repulsão entre as nanopartículas. Dentre os diversos métodos de funcionalização de NC existentes, a oxidação via TEMPO (*N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina) é uma das mais conhecidas devido ao seu alto rendimento e excelente qualidade da nanocelulose funcionalizada (NCf) produzida. Neste processo, grupos carboxila são introduzidos na superfície da NCf, resultando em cargas superficiais capazes de repelir as nanopartículas (JIANG *et al.*, 2013).

Diante deste cenário, este estudo tem como objetivo a produção e caracterização de nanocompósitos de amido termoplástico reforçados com celulose nanoestruturada (NC) e funcionalizada (NCf). A inovação deste trabalho está no desenvolvimento destes bionanocompósitos, visando avaliar a viabilidade para futura aplicação em curativos que sejam funcionais, transparentes, de baixo custo e biodegradáveis, com grande potencial de melhorar a qualidade de vida dos pacientes.

## MATERIAIS E MÉTODOS

### MATERIAIS

A NC foi extraída de polpa do eucalipto e a sua superfície foi funcionalizada por meio de oxidação usando o reagente denominado TEMPO (*N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), por meio do qual foi obtida a NCf. Tanto a NC quanto a NCf foram sintetizadas, funcionalizadas (NCf) e fornecidas pela Empa (Dübendorf-Suíça). A funcionalização da NC ocorreu por meio de oxidação usando TEMPO (*N*-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina), por meio da qual foi obtida a NCf. Para o preparo dos bionanocompósitos foi usado amido de milho CS 3650 da Ingredion, grau alimentício, além de glicerol e água deionizada.

### MÉTODOS

#### Preparo dos filmes de amido termoplástico e dos bionanocompósitos

As misturas descritas na Tabela 1 foram preparadas usando metodologia similar à utilizada por Castanho, Prado & Paiva (CASTANHO *et al.*, 2022), por meio de ciclos de 10s em micro-ondas Electrolux MEF41 com potência de 400 W intercalados por agitação manual, até gelatinização, totalizando 10 minutos. Os filmes foram processados por meio da técnica de *tape casting*, visando produção em larga escala e maior controle de espessura. Foi utilizado um dispositivo utilizando lâmina niveladora com abertura de 0,5 mm, por meio do qual a mistura gelatinizada foi depositada sobre um substrato de policarbonato. A mistura foi seca à temperatura e umidade ambientes para a formação dos filmes de amido e dos bionanocompósitos.

**Tabela 1** - Bionanocompósitos de amido termoplástico com nanocelulose.

Nomenclatura	Amido (%)	Glicerol (%)	NC (%)
A5G5	5	5	0
A5G5NC	5	5	1
A5G5NCf	5	5	1

Fonte: Construção do autor.

## CARACTERIZAÇÃO DOS BIONANOCOMPÓSITOS

### Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

As composições químicas do amido, nanocelulose, filmes de amido e dos bionanocompósitos foram analisadas por meio de FTIR, usando um espectrofotômetro Perkin Elmer Spectrum 65. Cada amostra foi analisada na região entre 4000 e 650  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 4  $\text{cm}^{-1}$ , e usando o modo de refletância total atenuada (ATR) com cristal de ZnSe.

### Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As morfologias das amostras de amido, NC, NCf e do filme de amido após gelatinização e secagem foram caracterizadas por meio de Microscopia de Eletrônica de Varredura (MEV), usando equipamento da marca HITACHI, modelo TM3000, operando com voltagem de 15kV.

### Microscopia de Força Atômica (AFM)

As morfologias das amostras de NC e NCf também foram caracterizadas por meio de Microscopia de Força Atômica (AFM), usando equipamento AFM MultiMode8 (Bruker). O modo de operação utilizado foi o *PeakForce Tapping*, e as imagens foram obtidas usando a sonda ScanAsyst-Air (Bruker), com cantilever de nitreto de silício e constante de mola nominal 0,4 N/m. O tratamento das imagens foi feito usando os *softwares Gwyddion e Image J*, e as dimensões das nanopartículas foram determinadas medindo mais de 50 partículas de cada amostra.

### Difração de Raios-X (DRX)

Os difratogramas do amido, NC, NCf, do filme de amido e dos bionanocompósitos foram obtidos por usando difratômetro de raios-x XRD-6100 SHIMADZU, com alvo de Cobre CM-312 e varreduras em  $2\theta$  entre 5 e 50°.

O índice de cristalinidade das amostras de nanocelulose foi calculado por meio do método de Segal, de acordo com a Eq. (1), onde  $I_t$  se refere à intensidade do pico cristalino (200) da celulose  $I_\beta$  em aproximadamente  $2\theta$  22,7° e  $I_a$  se refere à intensidade do halo amorfo em aproximadamente  $2\theta$  18° (NAM *et al.*, 2016).

$$IC(\%) = \frac{I_t - I_a}{I_t} \times 100 \quad (1)$$

## Ensaio de tração

As propriedades mecânicas dos bionanocompósitos foram avaliadas por meio de ensaios de tração realizados em equipamento Emic DL10000 com célula de carga de 200 N, de acordo com a norma ASTM D882. Para cada amostra, foram caracterizados 5 corpos de prova retangulares com 10 mm de largura por 100 mm de comprimento, usando separação entre garras de 50 mm e velocidade de ensaio de 5 mm/min. A espessura dos corpos de prova foi medida com o auxílio de um paquímetro. Os resultados foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e teste Tukey usando o *software Origin 2018*, com a finalidade de verificar variações significativas entre as amostras ( $p < 0,05$ ).

## Ângulo de contato

A hidrofiliabilidade dos filmes produzidos foi caracterizada por meio de medidas de ângulo de contato com a água, realizadas em goniômetro *Modelo 250 Standard* com base sem inclinação.

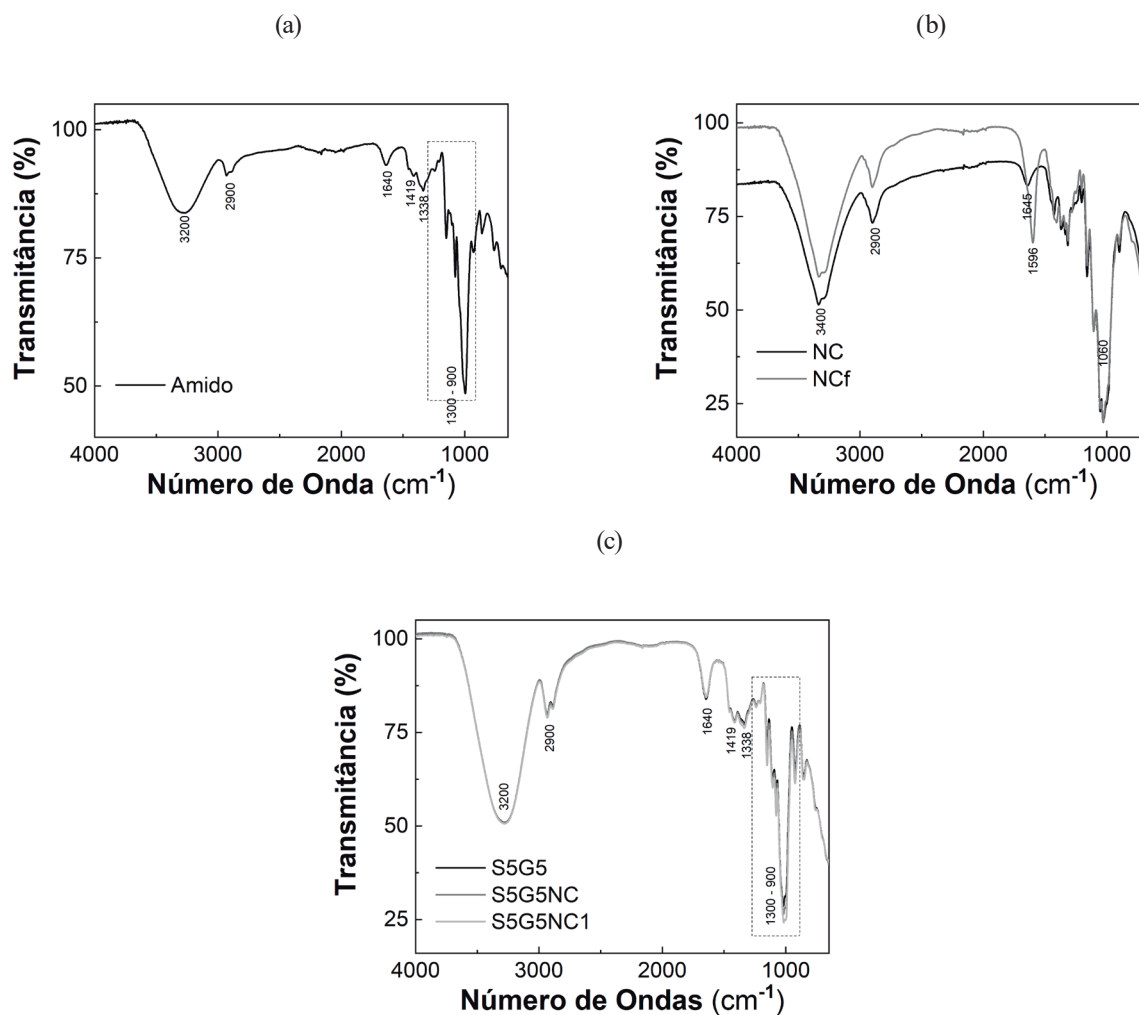
## RESULTADOS E DISCUSSÃO

### Espectroscopia na Região do Infravermelho (FTIR)

A Fig. 1 apresenta os espectros de FTIR do amido, das nanoceluloses usadas como reforço (NC e NCf) e dos filmes de amido termoplástico e de bionanocompósitos produzidos. Observa-se que o espectro do amido apresenta bandas típicas do material: a absorção em  $3200\text{ cm}^{-1}$  é atribuída ao estiramento dos grupos OH da estrutura do amido, enquanto a banda em  $2900\text{ cm}^{-1}$  está relacionada ao estiramento das ligações C-H. A banda em  $1640\text{ cm}^{-1}$  pode ser associada aos grupos O-H da água presente no amido, especialmente às moléculas ligadas no grupo carbonila. A banda em  $1419\text{ cm}^{-1}$  se deve à vibração das ligações O-C-H, enquanto a banda em  $1338\text{ cm}^{-1}$  pode ser atribuída à deformação das ligações C-H<sub>2</sub> e O-H. As bandas entre  $1300$  e  $900\text{ cm}^{-1}$  estão relacionadas ao estiramento de C-O e C-C (MENCHACA-RIVERA *et al.*, 2019).



**Figura 1** - Espectros de FTIR do (a) amido, (b) NC, NCf e dos (c) filmes de amido termoplástico e dos bionanocompósitos.



Fonte: Construção do autor.

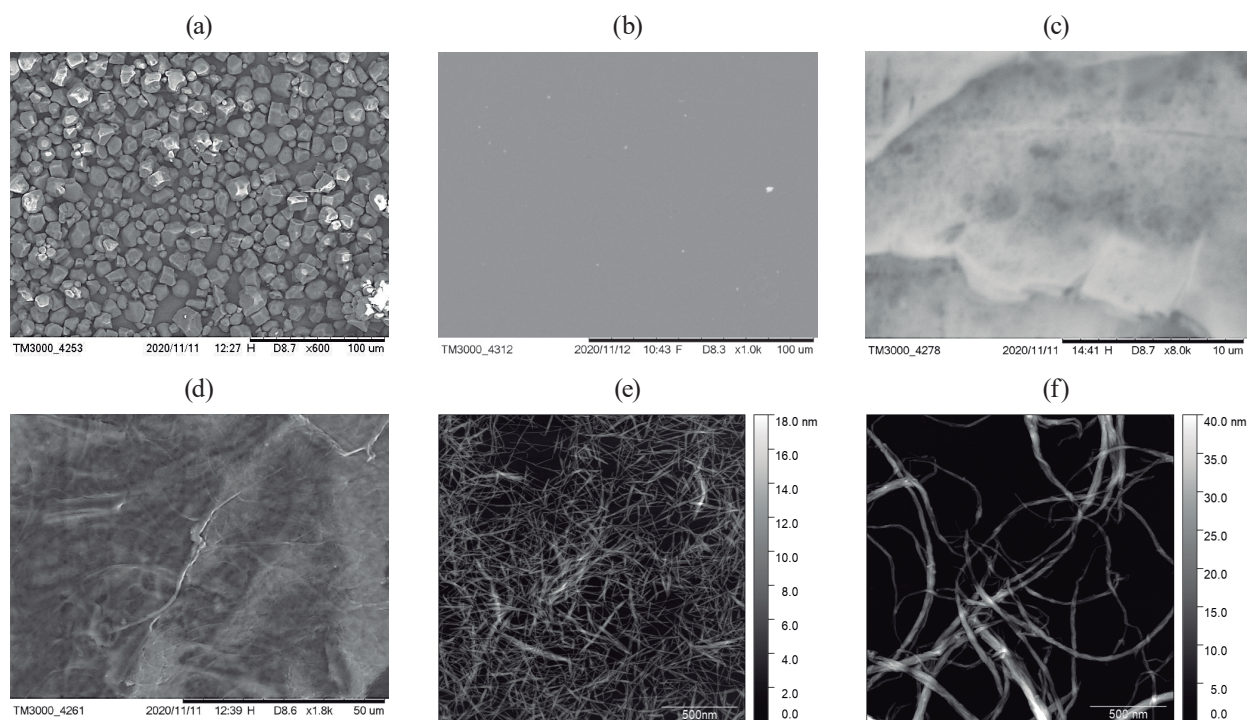
Os espectros das amostras NC e NCf apresentam absorções características de celulose. É possível observar a semelhança entre os espectros das amostras de NC e NCf com o espectro do amido em diversas regiões, como em aproximadamente  $3400\text{ cm}^{-1}$  e  $2900\text{ cm}^{-1}$ , devido à similaridade entre as suas estruturas químicas. As nanoceluloses também apresentam banda típica do estiramento C-H, e em  $1060\text{ cm}^{-1}$  que é característica do estiramento das ligações C-O da celulose. A principal diferença entre os espectros de NC e NCf está na região entre  $1750$  e  $1500\text{ cm}^{-1}$ , onde NC apresenta uma absorção em  $1645\text{ cm}^{-1}$  associada à vibração angular dos grupos O-H da água absorvida pela celulose, enquanto a NCf apresenta uma absorção intensa em  $1596\text{ cm}^{-1}$ . Esta banda da NCf, provavelmente, está associada à sobreposição entre as absorções em aproximadamente  $1610\text{ cm}^{-1}$ , relativas aos estiramentos assimétricos do grupo carboxilato ( $\text{COO}^-$ ) na forma de sal decorrentes da funcionalização com TEMPO, e o estiramento relacionado à água absorvida (JIANG *et al.*, 2013; AISIYAH *et al.*, 2020).

Analisando os espectros dos filmes de amido e dos bionanocompósitos, observa-se que todos apresentam absorções similares, que são características da matriz polimérica composta por amido de milho termoplástico. No entanto, nota-se que a banda em aproximadamente  $3200\text{ cm}^{-1}$  é mais intensa para os filmes, o que se deve também aos grupos OH do glicerol (MENCHACA-RIVERA *et al.*, 2019). Não foi possível observar diferenças entre os espectros dos filmes de amido e dos bionanocompósitos devido à adição da NC ou NCf, o que se deve à baixa concentração de nanocelulose (apenas 1%).

## Caracterização Morfológica

A Fig. 2a mostra a morfologia, obtidas por MEV, dos grânulos de amido de milho antes do processo de gelatinização, onde observa-se que estes grânulos apresentam morfologia irregular com tamanhos médios de  $9,3 \pm 4,2\text{ nm}$ . Na Fig. 2b é possível observar a ausência de grânulos após o aquecimento via microondas e o processo de gelatinização, evidenciando a completa desestruturação do grânulo de amido e possibilitando a produção de filmes de amido termoplástico com morfologia homogênea.

**Figura 2** - Micrografias das amostras obtidas por diferentes técnicas: MEV de a) grânulos de amido, b) superfície do filme de amido termoplástico (A5G5), c) NC, d) NCf; AFM de e) NC e f) NCf.



Fonte: Construção do autor.



Na Fig. 2c é possível observar pela análise de MEV que a amostra NC apresenta morfologia típica de nanofibrilas de celulose, o que é confirmado por meio da imagem obtida por AFM (Fig. 2e). As nanofibrilas apresentam diâmetro médio de  $21,9 \pm 14,8$  nm. É possível observar na Fig. 2e que as nanofibrilas com diâmetros a partir de 5,9 nm encontram-se emaranhadas, levando à formação de fibrilas com diâmetros maiores, o que justifica o alto desvio padrão observado na medição do seu diâmetro médio.

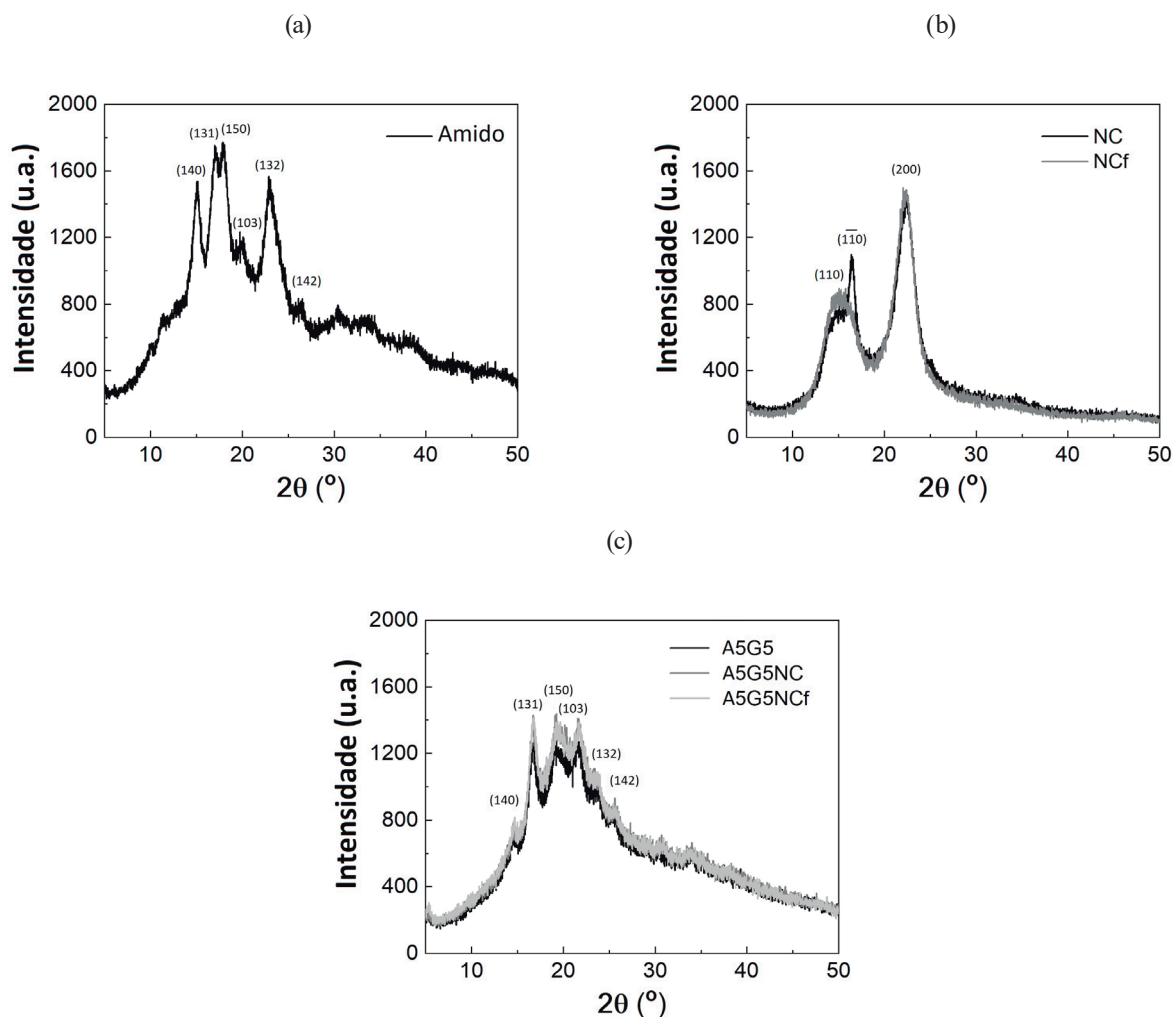
Nas Fig. 2d e 2f, que apresentam as imagens da NCf obtidas por MEV e AFM, respectivamente, é possível observar que o processo de funcionalização por TEMPO provocou uma alteração na morfologia na NC, promovendo desfibrilação e a obtenção de nanofibrilas com diâmetro médio de  $10,3 \pm 4,8$  nm, conforme descrito na literatura (MOORE *et al.*, 2020). Diferentemente do observado para a NC, as nanofibrilas da NCf apresentaram boa dispersão, o que justifica o menor valor de desvio padrão observado. Isto se deve à repulsão causada pelos grupos funcionais carboxílicos adicionados à superfície das nanopartículas de celulose oxidadas por meio da funcionalização usando TEMPO, cujas cargas negativas resultam na repulsão e maior separação entre as nanofibrilas (JIANG *et al.*, 2013).

## Difração de Raios-X (DRX)

A Fig. 3 apresenta os difratogramas das amostras estudadas neste trabalho. É possível observar no difratograma do amido picos em  $2\theta$   $15,1^\circ$ ,  $17,0^\circ$ ,  $19,8^\circ$ ,  $22,9^\circ$  e  $26,4^\circ$ , que são característicos do amido tipo A, e cuja estrutura cristalina é típica de cereais como o milho (GUIMARÃES *et al.*, 2010; MERCI *et al.*, 2019).

O difratograma das amostras NC e NCf (Fig. 3b) revelou que ambas apresentam picos característicos da estrutura cristalina do tipo celulose I $\beta$ . Os picos observados em  $2\theta$   $15^\circ$  se referem ao plano (1-10) da celulose, enquanto o pico em  $2\theta$   $16,4^\circ$  para a NC se refere ao plano (110). É possível observar que este pico é mais intenso para a NC e apresenta-se deslocado para a NCf, em  $2\theta$   $15,7^\circ$ , o que indica que a reação de oxidação da NC pode ter provocado um aumento na distância interplanar da NCf, provavelmente devido à adição dos grupos funcionais na celulose. Além disso, as amostras NC e NCf apresentam picos em  $2\theta$   $22,3^\circ$  e  $22,0^\circ$ , respectivamente, que se devem ao plano cristalográfico (200) na estrutura monoclinica da celulose I $\beta$  (NAM *et al.*, 2016). A cristalinidade de ambas é similar, com NC apresentando IC = 70% e NCf com IC = 73%.

**Figura 3** - Difratomogramas: (a) amido de milho; (b) NC e NCf; (c) filmes de amido termoplástico (A5G5) e dos bionanocompósitos com NC (A5G5NC) e NCf (A5G5NCf).



Fonte: Construção do autor.

Analogamente ao observado nos espectros de FTIR, os difratogramas dos filmes de amido termoplástico (A5G5) e dos bionanocompósitos produzidos com NC e NCf (A5G5NC e A5G5NCf, respectivamente) não apresentaram diferenças nas posições dos picos de difração em  $2\theta$   $14,4^\circ$ ,  $16,7^\circ$ ,  $19,2^\circ$ ,  $21,6^\circ$ ,  $23,4^\circ$  e  $25,6^\circ$ . Todos os picos presentes nestes difratogramas se devem ao amido, componente que está em maior quantidade nos bionanocompósitos. Porém, a menor intensidade dos picos entre  $2\theta$   $15^\circ$  e  $22^\circ$  nos filmes indica a condensação do amido com a formação de ligações cruzadas com o glicerol, resultando na desestruturação de parte de sua região cristalina (GUIMARÃES, 2010). Além disso, o plano em  $19,2^\circ$  pode estar associado com a recristalização do filme de amido devido ao processamento com temperaturas elevadas e a presença do glicerol (MENCHACA-RIVERA *et al.*, 2019).

## Propriedades mecânicas

Os filmes obtidos por meio de *tape casting* mostraram-se homogêneos, contínuos e transparentes, com espessuras em torno de 0,20 mm. Como pode ser observado na Tabela 2, as espessuras dos filmes foram relativamente homogêneas para uma mesma amostra e não apresentaram diferenças significativas entre as diferentes amostras, com variações de espessura de até 15%. Este resultado era esperado, uma vez que o processamento via *tape casting* permite um maior controle da espessura dos filmes produzidos quando comparado ao *casting* convencional devido à lâmina niveladora, cuja abertura pode ser ajustada.

**Tabela 2** - Espessura e propriedades mecânicas dos filmes de amido termoplástico e bionanocompósitos.

Nomenclatura	Espessura (mm)	Módulo de Young (MPa)	Tensão máxima (kPa)	Deformação máxima (%)
A5G5	$0,18 \pm 0,01^{a,b}$	$3,0 \pm 0,1^a$	$238 \pm 75^a$	$5,8 \pm 3,0^{a,b}$
A5G5NC	$0,17 \pm 0,02^a$	$4,2 \pm 0,4^b$	$464 \pm 40^b$	$9,8 \pm 3,3^{b,c}$
A5G5NCf	$0,20 \pm 0,03^b$	$3,8 \pm 0,4^b$	$510 \pm 95^b$	$14,8 \pm 4,4^c$

\* Médias seguidas de mesmas letras não diferem entre si no nível de significância de 5% pelo teste de Tukey.

Fonte: Construção do autor.

Os resultados do ensaio de tração indicam que a adição de 1% de nanocelulose foi suficiente para promover alterações significativas tanto no Módulo de Young quanto na tensão máxima dos filmes dos bionanocompósitos, quando comparados ao filme de amido. Enquanto a adição de nanocelulose resultou em incrementos acima de 26% na rigidez dos filmes, houve um aumento superior a 95% na tensão máxima dos bionanocompósitos. Outro resultado interessante é que a adição de nanocelulose à matriz de amido termoplástico também resultou em uma tendência de aumento na deformação máxima dos filmes, com aumento significativo de 155% para o bionanocompósito com NCf (A5G5NCf).

Comparando os bionanocompósitos com NC e NCf, o filme de A5G5NCf foi o que apresentou melhores propriedades mecânicas em geral, com valor de tensão máxima ligeiramente superior ( $510 \pm 95$  kPa) aos dos filmes de A5G5NC ( $464 \pm 40$  kPa) e maior deformação ( $14,8 \pm 4,4$  %) dentre todos os filmes estudados.

Os resultados de propriedades mecânicas são condizentes com as demais caracterizações realizadas. O incremento das propriedades mecânicas dos filmes de amido com a adição de apenas 1% de nanocelulose resulta da sinergia da mistura entre o amido termoplástico e a celulose, cujas estruturas químicas similares observadas por FTIR favorecem a formação de interações interfaciais fortes que permitem boa transferência de tensões entre a matriz e a fase dispersa. Por outro lado, os resultados de microscopia revelaram que a NCf possui menor tamanho de partícula que a NC e melhor dispersão das partículas, provavelmente devido à repulsão causada pelos grupos funcionais decorrentes da

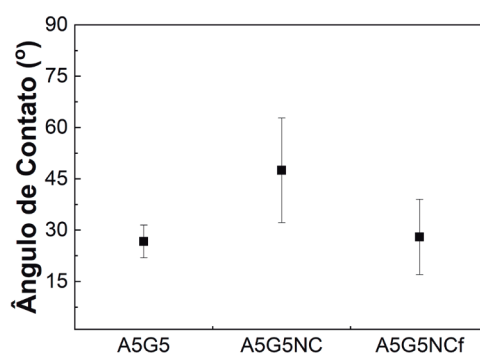
funcionalização, o que resulta em maior área superficial e favorece a interação entre o amido e a celulose (ILYAS *et al.*, 2018).

Os valores de módulo de Young obtidos para os bionanocompósitos com a taxa de velocidade utilizada no ensaio de tração (5 mm/min) estão próximos aos valores obtidos em ensaios de tração quasiestáticos da pele humana, cujas taxas variam de 0,1 a 0,9 mm/s e resultam em módulos que vão de 4 a 15 MPa (KALRA *et al.*, 2016). Este resultado é relevante para filmes com potencial uso como curativos, pois permitem se assemelhar à rigidez da pele humana e podem trazer mais conforto aos pacientes. Além disso, a deformação máxima dos bionanocompósitos produzidos se assemelha à de outros filmes com potencial para uso em curativos, com valores em torno de 10% (SIM *et al.*, 2016; WU *et al.*, 2019). No entanto, apesar do incremento observado na tensão máxima dos bionanocompósitos em relação ao filme de amido, os valores observados ainda são significativamente inferiores aos reportados na literatura para aplicações similares (WU *et al.*, 2019; ESKANDARINIA *et al.*, 2019), o que sugere que a composição dos bionanocompósitos ainda precisa ser ajustada.

## Ângulo de contato

A Fig. 4 mostra os resultados das medições de ângulo de contato dos filmes de amido e bionanocompósitos. Observa-se uma tendência de aumento do ângulo de contato de 26,7° para 47,5° com a adição de NC nos nanocompósitos de amido, indicando que os filmes tendem a ficar menos hidrofílicos com a adição da nanocelulose, corroborando com os resultados reportados por outros trabalhos na literatura (ILYAS *et al.*, 2018).

**Figura 4** - Resultados das medições de ângulo de contato dos filmes de amido termoplástico (A5G5) e dos bionanocompósitos com NC (A5G5NC) e NCf (A5G5NCf).



Fonte: Construção do autor.

No entanto, a adição de NCf não resultou em diferença significativa em relação aos demais filmes analisados neste trabalho, o que corrobora que o teor de NCf nos bionanocompósitos precisa ser ajustado para atingir as propriedades desejadas.

## CONCLUSÕES

Foram observados aumentos significativos nas propriedades mecânicas dos bionanocompósitos com a adição de apenas 1% de celulose nanoestruturada. Observou-se que os bionanocompósitos com nanocelulose funcionalizada por TEMPO apresentaram aumento superior a 94% na resistência à tração (510 kPa) e superior a 150% na deformação máxima (14,8%), comparados aos filmes de amido sem celulose nanoestruturada. Por outro lado, não foram observadas diferenças significativas na hidrofiliabilidade dos bionanocompósitos em relação aos filmes de amido. Os filmes produzidos via *tape casting* apresentaram espessura e superfície homogêneas, indicando que o método é adequado para a produção em larga escala do material. Os resultados deste trabalho sugerem que os bionanocompósitos desenvolvidos usando celulose nanoestruturada possuem potencial para uso em curativos, uma vez que suas propriedades mecânicas como módulo de Young e deformação máxima são comparáveis a outros resultados reportados na literatura para filmes com potencial aplicação em curativos e a pele humana. Em trabalhos futuros, sugere-se estudar o efeito de teores maiores de NCF nos bioconanocompósitos de amido termoplástico produzidos via *tape casting*, a fim de otimizar sua composição com base especialmente na tensão máxima e na hidrofiliabilidade dos filmes de acordo com a aplicação desejada.

## AGRADECIMENTOS

Ao CNPq (processo: 314814/2021-3). Ao LNNano - Brazilian Nanotechnology National Laboratory, CNPEM/MCTIC, pelo uso do Laboratório de Microscopia. Agradecimentos especiais ao Carlos Costa e ao Cleyton Biffe (LNNano) pelo suporte durante as análises de AFM. Os autores também agradecem à Profa. Dra. Eliana A. R. Duek por disponibilizar o equipamento de FTIR.

## REFERÊNCIAS

- AI SIYAH, M. M. *et al.* Crystallinity of nanocellulose isolated from the flower waste of pine tree (*Pinus merkusii*). **IOP Conference Series: Materials Science and Engineering**. v. 833, p. 012003, 2020. Disponível em: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/1757-899X/833/1/012003>
- AKTURK, A. Enrichment of Cellulose Acetate Nanofibrous Scaffolds with Retinyl Palmitate and Clove Essential Oil for Wound Healing Applications. **ACS Omega**. v. 8, n. 6, p. 5553-5560, 2023. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acsomega.2c06881>



BACAKOVA, L. *et al.* Versatile application of nanocellulose: from industry to skin tissue engineering and wound healing. **Nanomaterials**. v. 9, p. 164, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/30699947/>. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2079-4991/9/2/164>

CASTANHO, M.N. *et al.* Developing thermoplastic corn starch composites filled with brewer's spent grain for applications in biodegradable films. **Polymer Composites**. v. 43, n. 2, p. 811-826, 2022. Disponível em: <https://4spepublications.onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/pc.26412>

DELAVALARI, M. M. *et al.* Optimizing Biodegradable Starch-Based Composite Films Formulation for Wound-Dressing Applications. **Micromachines**. v. 13, p. 2146, 2022. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2072-666X/13/12/2146>

ESKANDARINIA, A. *et al.* Cornstarch-based wound dressing incorporated with hyaluronic acid and propolis: In vitro and in vivo studies. **Carbohydrate polymers**. v. 216, p. 25-35, 2019. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/31047065/>

GARCÍA, A. *et al.* Industrial and crop wastes: A new source for nanocellulose biorefinery. **Industrial Crops and Products**. v. 93 p. 26-38, 2016. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0926669016303880?via%3Dihub>

GUIMARÃES, J. L. *et al.* Studies of the processing and characterization of corn starch and its composites with banana and sugarcane fibers from Brazil. **Carbohydrate Polymers**. v. 80, n. 1, p.130-138, 2010. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0144861709006341>

HABIBI, Y. *et al.* Cellulose nanocrystals: chemistry, self-assembly, and applications. **Chemical reviews**. v. 110, p. 3479-3500, 2010. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/cr900339w>

ILYAS, R. A. *et al.* Nanocellulose reinforced starch polymer composites: A review of preparation, properties and application. **5th international conference on applied sciences and engineering (ICASEA, 2018)**. Cameron Highlands, Malaysia: Global Academic Excellence (M) SDN BHD, 2018, p. 325-341.

JIANG, F. *et al.* Controlled defibrillation of rice straw cellulose and self-assembly of cellulose nanofibrils into highly crystalline fibrous materials. **Rsc Advances**. v. 3, n. 30, p. 12366-12375, 2013. Disponível em: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2013/ra/c3ra41646a>

- JURADO-CONTRERAS, S. *et al.* Obtaining Cellulose Nanocrystals from Olive Tree Pruning Waste and Evaluation of Their Influence as a Reinforcement on Biocomposites. **Polymers**. v. 15, p. 4251, 2023. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/15/21/4251>
- KALRA, A. *et al.* Mechanical behaviour of skin: a review. **Journal of Material Science & Engineering**. v. 5, n. 4, p. 1000254, 2016. Disponível em: <https://journals.sagepub.com/doi/10.1177/0954411918759801>
- KLEMM, D. *et al.* Nanocelluloses: a new family of nature-based materials. **Angewandte Chemie International Edition**. v. 50, p. 5438-5466, 2011. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/anie.201001273>
- LAURANO, R. *et al.* Wound dressing products: A translational investigation from the bench to the market. **Engineered Regeneration**. v. 3, n. 2, p. 182-200, 2022. Disponível em: <https://www.science-direct.com/science/article/pii/S2666138122000287>
- MANEERUNG, T. *et al.* Impregnation of silver nanoparticles into bacterial cellulose for antimicrobial wound dressing. **Carbohydrate polymers**. v. 72, p. 43-51, 2008.
- MATUSINHO, I. A. dos S. *et al.* Influence of starch source on properties of blends based on thermoplastic starch and poly(butylene-adipate-co-terephthalate). **Carbohydrate Polymer Technologies and Applications**, v. 7, p. 100433, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S2666893924000136>
- MENCHACA-RIVERA, J. A. *et al.* Determination of optical properties of a corn starch biofilm. **Journal of Applied Polymer Science**. v. 136, n. 9, p. 47111, 2019. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/app.47111>
- MERCI, A. *et al.* Waxy maize, corn and cassava starch: thermal degradation kinetics. *Semina: Ciências Exatas e Tecnológicas*. v. 40, n. 1, p. 13-22, 2019. Disponível em: <https://ojs.uel.br/revistas/uel/index.php/semexatas/article/view/36500/25564>
- MOORE II, J. P. *et al.* Oxone®-Mediated TEMPO-Oxidized Cellulose Nanomaterials form I and form II. **Molecules**. v. 25, n. 8, p. 1847, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/1420-3049/25/8/1847>
- NAM, S. *et al.* Segal crystallinity index revisited by the simulation of X-ray diffraction patterns of cotton cellulose I $\beta$  and cellulose II. **Carbohydrate polymers**. v. 135, p. 1-9, 2016. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26453844/>

PAL, S. *et al.* Silver-functionalized bacterial cellulose as antibacterial membrane for wound-healing applications. **ACS Omega**. v. 2, p. 3632-3639, 2017. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/epdf/10.1021/acsomega.7b00442>

SHEN, R. *et al.* Research Progress and Development Demand of Nanocellulose Reinforced Polymer Composites. **Polymers**. v. 12, n. 9, p. 2113, 2020. Disponível em: <https://www.mdpi.com/2073-4360/12/9/2113>

SIM, G. *et al.* Transparent composite films prepared from chemically modified cellulose fibers. **Cellulose**. v. 23, p. 2011-2024, 2016. Disponível em: <https://link.springer.com/content/pdf/10.1007/s10570-016-0923-0.pdf>

SINGLA, R. *et al.* Cytocompatible anti-microbial dressings of syzygium cumini cellulose nanocrystals decorated with silver nanoparticles accelerate acute and diabetic wound healing. **Scientific reports**. v. 7, n. 1, p. 10457, 2017. Disponível em: <https://doi.org/10.1038/s41598-017-08897-9>

SULAEVA, I. *et al.* Bacterial cellulose as a material for wound treatment: properties and modifications. A review. **Biotechnology advances**. v. 33, p. 1547-1571, 2015. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/26253857/>

TORRES, F. G. *et al.* Starch-based biomaterials for wound-dressing applications. **Starch-Stärke**. v. 65: p. 543-551, 2013. Disponível em: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/star.201200259>

WITTAYA-AREEKUL, S. *et al.* Development and in vitro evaluation of chitosan-polysaccharides composite wound dressings. **International journal of pharmaceutics**. v. 313, p. 123-128, 2006. Disponível em: <https://pubmed.ncbi.nlm.nih.gov/16488564/>

WU, W. C. *et al.* Effects of amylose content on starch-chitosan composite film and its application as a wound dressing. **Journal of Polymer Research**. v. 26, p. 1-13, 2019. Disponível em: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10965-019-1770-0>

YANG, C. *et al.* Preparation of nanocellulose and its applications in wound dressing: A review. **International Journal of Biological Macromolecules**. v. 254, p. 127997, 2024. Disponível em: <https://www.sciencedirect.com/science/article/abs/pii/S0141813023048961>