

## INFLUÊNCIA DA ADIÇÃO DE CARBOXIMETILCELULOSE NAS PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE HIDROFOBICIDADE EM FILMES DE AMIDO DE MANDIOCA

Katiany Mansur Tavares<sup>1</sup>; Adriana de Campos<sup>2</sup>; Bruno Ribeiro Luchesi<sup>3</sup>, Ana Angélica Resende<sup>1</sup>, José Manoel Marconcini<sup>2</sup>

1 Universidade Federal de Lavras – UFLA; 2 Embrapa Instrumentação, 3 Universidade Federal de São Carlos – UFSCAR; mansurtavares@yahoo.com.br

**Classificação:** Processamento de nanocompósitos a partir de fontes renováveis

### Resumo

A grande maioria dos materiais plásticos produzidos a partir de fontes petroquímicas não é facilmente degradada devido a sua estrutura química e ao seu caráter hidrofóbico, causando grande acúmulo de resíduos sólidos no ambiente e uma consequente poluição ambiental. A utilização de materiais naturais e biodegradáveis, como o amido e derivados da celulose como a carboximetilcelulose (CMC) tem sido estudada como uma alternativa promissora para substituição de parte dos materiais plásticos não biodegradáveis em diversas aplicações. Assim, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da adição de CMC nas propriedades mecânicas e hidrofóbicas de filmes de amido de mandioca. As propriedades mecânicas foram avaliadas por meio de testes de tração e a hidrofobicidade dos filmes foi avaliada pela análise de ângulo de contato. Os resultados mostraram que a adição de CMC induziu um aumento na tensão máxima de filmes de amido de mandioca. As demais propriedades mecânicas não foram significativamente influenciadas pela adição de CMC ao filme de amido. Em relação à hidrofobicidade, a adição de CMC aumentou a afinidade do filme de amido de mandioca com a molécula de água, tornando-o mais hidrofílico.

**Palavras-chave:** Amido de mandioca; Carboximetilcelulose; Filmes poliméricos; Fontes naturais; Embalagens para alimentos.

### INFLUENCE OF THE ADDITION OF CARBOXYMETHYLCELLULOSE IN THE MECHANICAL AND HYDROFOBICITY PROPERTIES IN FILMS OF CASSAVA STARCH

### Abstract

The vast majority of plastic materials produced from petrochemical sources are not easily degraded due to their chemical structure and their hydrophobic character, causing a great accumulation of solid waste and a consequent environmental pollution. The use of natural and biodegradable materials such as starch and cellulose derivatives such as carboxymethylcellulose (CMC) has been studied as a promising alternative for replacing some non-biodegradable plastic materials in various applications. Thus, the objective of this study was to evaluate the effect of the addition of CMC on the mechanical and hydrophobic properties of cassava starch films. The mechanical properties were evaluated by tensile tests and the hydrophobicity of the films was evaluated by the contact angle analysis. The results showed that the addition of CMC induced an increase in the maximum stress of cassava starch films. The other mechanical properties were not significantly influenced by the addition of CMC to the starch film. In relation to hydrophobicity, the addition of CMC increased the affinity of the cassava starch film with the water molecule, making it more hydrophilic.

**Keywords:** Cassava starch; Carboxymethylcellulose; Polymeric films; Natural sources; Packing for food.

## 1 INTRODUÇÃO

Os polímeros sintéticos são amplamente utilizados para a produção de embalagens de alimentos devido às suas inúmeras vantagens como versatilidade, baixo custo de produção, leveza e excelentes propriedades de barreira (GONZÁLEZ; IGARZABAL, 2015). Porém, sua sustentabilidade tem sido questionada devido, principalmente, à poluição causada pelo acúmulo de resíduos sólidos que estão associados ao grande impacto ambiental causado nos últimos anos (MUKURUMBIRA et al., 2017; LANDIM et al., 2016). Dentre os polímeros naturais, o amido tem sido considerado um material promissor para a produção de embalagens de alimentos devido à sua abundância, baixo preço e comportamento termoplástico (JIMÉNEZ et al., 2012). No entanto, as propriedades de barreira, mecânicas e resistência à umidade destes filmes são inferiores quando comparadas aos filmes convencionais, sendo um fator limitante para sua aplicação industrial (MIRI et al., 2015).

A adição de carboximetilcelulose (CMC) em filmes à base de amido pode contribuir para superar algumas dessas desvantagens, pois estes apresentam boas propriedades de barreira contra o oxigênio e lipídios, além de formar filmes transparentes, o que é uma característica desejável para a aceitação do consumidor (GHANBARZADEH et al., 2010). O caráter hidrofílico de filmes poliméricos é comumente avaliado através do ângulo de contato que fornece dados sobre a polaridade do material, possibilitando assim avaliar a sua interação com as moléculas de água (AVÉROUS; FRINGANT, 2001).

Diversos estudos avaliaram a utilização de amidos para a produção de filmes oriundos de fontes naturais (KUTTI et al., 1998; LÓPEZ et al., 2011; BONILLA et al., 2013; SESSINI et al., 2016; Ma et al., 2017). No entanto, poucos estudaram amidos de fontes tropicais como a mandioca. Para o Brasil, um dos maiores produtores mundial de mandioca, sua utilização em filmes biodegradáveis é uma forma de agregar valor a uma importante matéria-prima nacional. Assim, o objetivo deste trabalho foi estudar o efeito da adição de CMC nas propriedades mecânicas e hidrofóbicas de filmes de amido de mandioca.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

### 2.1 Preparo das amostras

Filme de amido de mandioca puro foi obtido por *casting*, em que foram preparadas misturas aquosas contendo 75 % (m/m) de amido de mandioca, 23 % (m/m) de glicerol e 35% (m/m) de água deionizada. A mistura foi solubilizada a 90°C por 1 hora em um banho-maria contendo glicerina. Em seguida, a mistura foi vertida sobre uma placa plana e uniforme. O processo de formação do filme foi conduzido em uma estufa com circulação de ar a 50°C por 17 h.

A carboximetilcelulose (CMC) pura 1 % (m/m) foi solubilizada a 40 °C por 1h sob agitação. A mistura foi espalhada sobre uma placa plana e uniforme e a formação do filme foi conduzida em uma estufa com circulação de ar a 50°C por 17 h.

Filme (50/50) de CMC/amido de mandioca foi obtido a partir das soluções descritas anteriormente utilizando as mesmas condições de preparo e formação do filme.

### 2.2 Caracterizações

#### 2.2.1 Ensaios mecânicos

As amostras foram analisadas usando uma máquina de ensaio mecânico (TA. XT Plus Texturometer), com uma abertura inicial de 20 mm e taxa de 0.1mm.s<sup>-1</sup> e célula de carga de 50 Kgf. Os testes foram realizados de acordo [com o protocolo ASTM D882 \(2013\)](#). Diferenças significativas entre os valores de resistência à tração, alongamento à ruptura e módulo de elasticidade foram determinadas com nível de significância de 5% por análise de Variância (ANOVA) e análises comparativas de Games-Howell para indicar casos com heterogeneidade de variância entre tratamentos. As análises estatísticas foram realizadas com o software R, versão 3.3.3.

#### 2.2.2 Ângulo de contato

As amostras foram submetidas à análise de ângulo de contato (KSV Cam101). A absorção da gota foi analisada durante 1 min. e os ângulos foram calculados pelo software Cam2008.

### 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os filmes foram submetidos aos ensaios mecânicos por meio de testes de tração e os resultados estão apresentados na Tabela 1.

**Tabela 1.** Ensaio mecânico de tração dos filmes de Amido de mandioca puro, de CMC puro e de uma mistura contendo 50% de cada material polimérico.

Amostras	Tensão Máxima (MPa)	Tensão de Ruptura (MPa)	Deformação na Ruptura (%)	Módulo Elástico (MPa)
Filme de amido mand	23,5 ± 5,5 <sup>a</sup>	22,8 ± 5,7 <sup>a</sup>	3,4 ± 0,8 <sup>a</sup>	9,8 ± 2,5 <sup>a</sup>
Filme de CMC	41,8 ± 9,6 <sup>b</sup>	40,6 ± 9,2 <sup>b</sup>	57,1 ± 30,9 <sup>b</sup>	1,8 ± 0,3 <sup>b</sup>
Filme de amido mand. + CMC	34,2 ± 4,6 <sup>b</sup>	33,6 ± 4,5 <sup>a,b</sup>	4,6 ± 0,7 <sup>a</sup>	11,5 ± 1,5 <sup>a</sup>

Valores médios e desvio padrão de três repetições e dez replicatas do ensaio. Valores com letras diferentes na mesma coluna indicam diferença significativa entre as amostras (Teste de Games-Howell  $p < 0,05$ ).

O filme de CMC puro apresentou maiores valores para todas as propriedades mecânicas avaliadas quando comparado ao filme de amido de mandioca puro, exceto para o módulo elástico. A adição de CMC no filme de amido de mandioca provocou um aumento na tensão máxima. Este aumento foi significativo de acordo com o teste de Games-Howell, tornando a tensão máxima da blenda com 50% de CMC semelhante ao filme de CMC puro.

A adição de CMC no filme de amido de mandioca não causou diferença significativa no filme quanto à tensão de ruptura. O filme de amido contendo CMC apresentou uma elongação semelhante ao filme de amido de mandioca puro, sendo esta inferior à do filme de CMC puro. O módulo elástico do filme de amido de mandioca com CMC não apresentou aumento estatisticamente significativo quando comparado com o filme de amido de mandioca puro. Resultados similares foram relatados por Ma et al. (2017) mostrando que a adição de 0,4% de nanocristais de CMC melhoraram as propriedades mecânicas dos filmes de amido de mandioca, sendo os melhores resultados obtidos para a resistência à tração e deformação.

A influência da CMC nas características de hidrofobicidade do filme de amido foi analisada por meio de teste de ângulo de contato e os resultados estão apresentados na Tabela 2.

**Tabela 2.** Ângulo de contato de filmes de Amido de mandioca, CMC e da blenda de Amido com CMC (50/50).

Amostras	Ângulo de Contato (°)
Filme de amido de mand.	52,7 ± 1,6
Filme de CMC	42,9 ± 4,3
Filme amido + CMC	49,6 ± 0,6

Valores médios e desvio padrão de três repetições e triplicatas.

O filme de amido de mandioca puro mostrou-se mais hidrofóbico quando comparado ao filme de CMC puro. A adição de CMC no filme de amido de mandioca reduziu a sua hidrofobicidade, tornando-o menos resistente à água. Segundo Bialopiotrowicz (2003), o teste para ângulo de contato em água é muito importante em filmes de amido, pois suas características de interação com a água são fundamentais para determinar a sua aplicação. Ma et al. (2017) também relataram alta afinidade e capacidade de absorção de água dos filmes de amido de mandioca reforçados com nanocristais de CMC. Segundo os autores, estes resultados mostram que este tipo de filme pode ser aplicado no desenvolvimento de filmes comestíveis para embalagens e revestimentos de alimentos, os quais requerem alta solubilidade em água, além da vantagem de serem biodegradáveis.

### 4 CONCLUSÃO

Por meio de ensaios mecânicos, concluiu-se que a adição de CMC aumentou a tensão máxima do filme de amido de mandioca, no entanto não causou diferença significativa quanto à tensão na

ruptura, deformação na ruptura e módulo elástico. O filme de amido de mandioca puro mostrou-se mais hidrofóbico do que os demais filmes analisados.

## AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP e CAPES pelo suporte financeiro. Agradecimento à Milene Corso Mitsuyuki da Embrapa Instrumentação pelo suporte nas análises estatísticas.

## REFERÊNCIAS

ASTM D0882 .Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting 1. American Society for Testing Materials, 14, p. 1-12, [10.1520/D0882-12](https://doi.org/10.1520/D0882-12), 2013.

AVEROUS, L.; FRINGAN, C. Association between plasticized starch and polyesters: processing and performances of injected biodegradable systems. *Polymer Engineering and Science*, v. 41, n. 5, p.727 – 734, 2001.

BIALOPIOTROWICZ, T. Wettability of starch gel films. *Food Hydrocolloids*. v. 17, p. 141-147, 2003.

BONILLA, J.; ATARÉS, L.; VARGAS, M.; CHIRALT, A. Properties of wheat starch film-forming dispersions and films as affected by chitosan addition. *Journal of Food Engineering*, v. 114, n.3, p. 303-312, 2013.

GHANBARZADEH, B.; ALMASI, H.; ENTEZAMI, A. A. Physical properties of edible modified starch/carboxymethyl cellulose films. [Innovative. Food Science & Emerging Technologies](https://doi.org/10.1016/j.innov.2010.06.001), v. 11, n. 4, p. 697-702, 2010.

GONZÁLEZ, A.; IGARZABAL, C. Nanocrystal-reinforced soy protein films and their application as active packaging. *Food Hydrocolloids*, v. 43, p. 777–784, 2015.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P.; CHIRALT, A. Edible starch and biodegradable films: a review. *Food and Bioprocess Technology*, v.5, p. 2058-2076, 2012.

KUUTTI, L.; PELTONEN, J.; MYLLÄRINEN, P.; TELEMANN, O.; FORSSELL, P. AFM in studies of thermoplastic starches during ageing. *Carbohydrate Polymers*. v. 37, p.7-12, 1998.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. *Polímeros*, v. 26, p. 82–92, 2016.

LÓPEZ, O. V.; LECOT, C. J.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. *Journal of Food Engineering*, v. 105, n. 2, p. 254–263, 2011.

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 . *Food Science and Technology*, v. 86, p.318-326, 2017.

MIRI, N. EI, ABDELOUANDI, K., BARAKAT, A., ZAHOUILY, M., FIIHRI, A., SOLHY, A. MOUNIR, EL A. Bio-nanocomposite films reinforced with cellulose nanocrystals: Rheology of film-forming solutions, transparency, water vapor barrier and tensile properties of films. *Carbohydrate Polymers*, v. 129, p. 156-167, 2015.

MUKURUMBIRA, A. R.; MELLEM, J. J.; AMONSOU, E. O. Effects of amadumbe starch nanocrystals on the physicochemical properties of starch biocomposite films. *Carbohydrate Polymers*, v. 165, p. 142-148, 2017.

R CORE TEAM (2017). R: A language and environment for statistical computing. R Foundation for Statistical Computing, Vienna, Austria. URL <https://www.R-project.org/>.

SESSINI, V.; ARRIETA, M. P.; KENNY, J. M.; PEPONI, L. Processing of edible films based on nanoreinforced gelatinized starch. *Polymer Degradation and Stability*, v.132, p. 157–168, 2016.