

CARACTERIZAÇÃO DE FILMES BIODEGRADÁVEIS DE COMPÓSITOS DE CARBOXIMETILCELULOSE E GOMA DE ALFARROBA

Kamila Ferreira Chaves¹, Jhennifer Capichoni Zampilli², Walter Cesar Celeri Bigui¹, Ana Flávia Batista Silva¹, Lucas de Souza Soares³, Adilson Vidal Costa¹, Vagner Tebaldi de Queiroz¹.

¹Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Exatas, Naturais e da Saúde/Departamento Química e Física, Alto Universitário, s/n, Guararema - 29500-000 - Alegre - ES, Brasil. kamila.chaves@ufes.br, walter.bigui@edu.ufes.br, ana.fb.silva@edu.ufes.br, avcosta@hotmail.com, vagner.queiroz@ufes.br

²Universidade Federal do Espírito Santo/Centro de Ciências Agrárias e Engenharias/Departamento, de Engenharia de Alimentos, Alto Universitário, s/n, Guararema - 29500-000 - Alegre - ES, Brasil. jhennifer.zampilli@edu.ufes.br

³Universidade Federal de Viçosa, Campus Rio Paranaíba/Instituto de Ciências Agrárias, Rodovia BR 230, km 7, 38810000 - Rio Paranaíba - MG, Brasil. lucas.s.soares@ufv.br

Resumo

Este estudo avalia os impactos de compósitos de carboximetilcelulose (CMC) e goma de alfarroba (LBG) na formulação de filmes biodegradáveis para a conservação de alimentos. Os filmes foram produzidos pelo método de *casting* e caracterizados por suas propriedades físicas e químicas. Os filmes TC (1,5% CMC e 0,5% LBG) e TL (1,5% LBG e 0,5% CMC) apresentaram espessura, teor de umidade e intumescimento semelhantes, mas diferiram na solubilidade, sendo TC mais solúvel (85,85%) que TL (20,67%). Os filmes exibiram variações de pH e condutividade elétrica (CE) ao longo de 24 horas, com CE de TC variando de 120 a 360 $\mu\text{S cm}^{-1}$ e de TL de 120 a 150 $\mu\text{S cm}^{-1}$. Os espectros com transformada de Fourier (FTIR) indicaram o aumento de interações de hidrogênio entre CMC e LBG, efeito que também foi observado por análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) pelo aumento da estabilidade térmica do TC. Adicionalmente, espectros de difração de raios X evidenciaram picos que refletem o caráter amorfo dos filmes. Os compósitos CMC e LBG são alternativas promissoras para o desenvolvimento de revestimentos alimentares sustentáveis.

Palavras-chave: Biopolímeros. Conservação de alimentos. Embalagens biodegradáveis.

Área do Conhecimento: Ciências Exatas e da Terra - Química.

Introdução

Nos últimos anos, os esforços para reduzir o desperdício de alimentos têm se intensificado, visto que trata-se de um problema global que acarreta custos econômicos, ambientais e sociais. A necessidade de soluções estimula o desenvolvimento de alternativas (Batista; Abranja, 2021) e, nesse contexto, a produção de filmes de biopolímeros e/ou seu uso como coberturas têm sido explorados como uma alternativa, devido à biodegradabilidade e ao incentivo do uso de materiais ecologicamente corretos (Rodsamran; Sothornvit, 2017). Entre polissacarídeos utilizados na produção de filmes e coberturas citam-se a carboximetilcelulose (CMC) e a goma de alfarroba (LBG).

A dispersibilidade e a estabilidade da CMC variam proporcionalmente ao grau de substituição do grupo hidroxila (-OH) por carboxila (-COOH) na cadeia polimérica, assim como também afeta a viscosidade de suas dispersões aquosas (Habib *et al.*, 2018; Almeida; Silveira, 2023). Além disso, a CMC é utilizada por ser um material atóxico, biodegradável, biocompatível e hidrofílico, apresentando excelentes características de formação de filme (Bourbon *et al.*, 2021). A LBG é uma galactomanana não iônica, extraída das sementes de *Ceratonia siliqua* (Grala *et al.*, 2022). A LBG é renovável, não tóxica e biodegradável, sendo aplicada na produção de bioplásticos e revestimentos para preservar a qualidade das frutas (Licciardello *et al.*, 2018; Petitjean; Isasi, 2022).

Li *et al.* (2023) observaram que a combinação da CMC com LBG levou à produção de um revestimento com propriedades mecânicas e de barreira superiores, quando comparado aos

revestimentos obtidos a partir dos compósitos utilizados separadamente, proporcionando o aumento da qualidade e da vida útil de frutas. Dessa forma, a análise de filmes e/ou coberturas contendo CMC e LBG é uma temática relevante que motiva estudos, a fim de se verificar como a proporção dos polissacarídeos afeta as características e as propriedades tecnológicas desses materiais.

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar propriedades físicas e químicas, a estabilidade térmica e a permeabilidade ao vapor de água de filmes biodegradáveis, produzidos a partir da combinação de CMC e LBG, visando à aplicação como revestimentos na redução do desperdício de alimentos.

Metodologia

Goma de alfarroba (LBG) foi adquirido da Sigma-Aldrich (Lote SLCP9729) e carboximetilcelulose (CMC) da Proquímios (Lote 15/0471). Água de osmose reversa (AOR) (OS20LXE, Gehaka) foi utilizada para o preparo das amostras.

Os filmes foram preparados pelo método *casting*, TC (1,5% de CMC e 0,5% de LBG) e TL (1,5% de LBG e 0,5% de CMC) foram agitados a 600 rpm por 90 minutos a 65 °C (Li *et al.*, 2021).

A espessura dos filmes foi determinada usando um micrômetro digital manual (Mitutoyo, Kawasaki, Japão) com aproximação de 0,001 mm para medir a espessura dos filmes. Os valores relatados foram obtidos em cinco locais aleatórios de cada filme.

A umidade dos filmes foi obtida por secagem a 105 °C, até se atingir peso constante (IAL, 2008).

Na análise de intumescimento dos filmes, cada amostra (20 x 20 mm) foi seca a 105 °C por 24 horas, pesada e imersa em 50 mL de AOR por 24 horas. A massa do filme foi medida periodicamente até atingir peso constante.

Para análise de solubilidade dos filmes em AOR, as amostras (20 x 20 mm) foram acondicionadas a 25 °C por 48 horas e o peso inicial foi medido. Em seguida, os filmes foram secos em estufa a 105 °C por 24 horas e pesados novamente. Os filmes foram imersos em 50 mL de água destilada por 24 horas, o peso seco final foi obtido após nova secagem em estufa.

Para o teste de pH e condutividade elétrica (CE), cerca de 0,1 g dos filmes foram adicionados em 50 mL de AOR em um béquer. As soluções foram agitadas e posteriormente realizado a leitura em intervalos de tempo (0, 2, 4, 6, 8, 10, 12, 16, 20 e 24h). O pH foi medido em um pHmetro digital (MW150 MAX, Milwaukee, Hungria) e a CE em um condutivímetro (DM-32, Digimed, Brasil).

Os espectros de infravermelho dos filmes foram obtidos em espectrômetro com transformada de Fourier (FTIR), usando refletância total atenuada (ATR-FTIR; Tensor27, Bruker Optik GmbH, Alemanha) no intervalo de 500 e 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} e 64 tempos de varredura.

A estabilidade térmica dos filmes foi verificada por meio de análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG). Os filmes foram pesados (15 mg) com precisão em cadinhos de alumina, sendo a análise realizada com taxa de aquecimento de 10 °C min^{-1} sob atmosfera de nitrogênio, na faixa de temperatura de 40-700 °C.

Os espectros de difração de raios X (DRX) foram obtidos utilizando o difratômetro (Mini-Flex 600, Rigaku, Japão), empregando radiação de Cu K α com comprimento de onda (λ) de 1,54 Å. As amostras foram submetidas à varredura na faixa 2 θ de 5° a 70° a uma taxa de varredura de 0,05° por 2 θ e uma velocidade de 2° min^{-1} .

As análises de espessura, teor de umidade, intumescimento e solubilidade das amostras foram realizadas com cinco repetições, e os resultados foram expressos como média \pm desvio padrão. Para determinar as diferenças significativas foi realizada uma análise de variância (ANOVA) (Cruz, 2013).

Resultados

Na Tabela 1 são apresentados os valores de espessura, teor de umidade, intumescimento e solubilidade dos filmes TC, contendo 1,5% de carboximetilcelulose (CMC) e 0,5% de goma de alfarroba (LBG) e TL, com 1,5% de LBG e 0,5% de CMC.

Tabela 1 - Espessura, teor de umidade, intumescimento e solubilidade dos filmes.

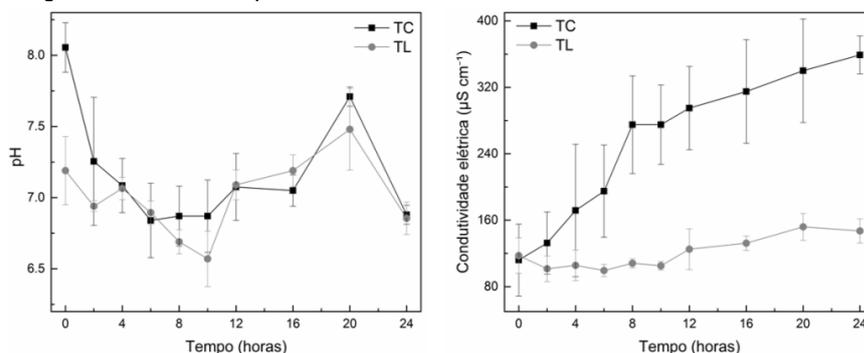
Amostras	Espessura (mm)	Teor de umidade (%)	Intumescimento (%)	Solubilidade (%)
TC	0,041±0,007a	11,85±1,89a	96,29±1,05a	85,85±1,11a
TL	0,052±0,003a	11,86±0,72a	98,12±0,16a	20,67±1,19b

TC (1,5% de CMC e 0,5% de LBG); TL (1,5% de LBG e 0,5% de CMC); Médias seguidas de mesma letra não diferem entre si, de acordo com a análise de variância (ANOVA).

Fonte: o autor.

A espessura, teor de umidade e intumescimento das amostras dos filmes não apresentaram diferenças significativas. Entretanto, para o teste de solubilidade, o TC se mostrou mais solúvel (85,85%) que TL (20,67%), diferindo estatisticamente (Tabela 1). Os valores de pH e condutividade elétrica (CE) dos filmes TC e TL no período de 24 horas foram apresentados na Figura 1.

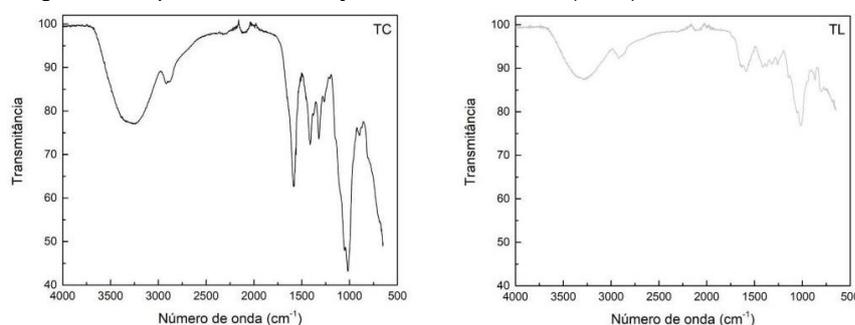
Figura 1 - Valores de pH e CE dos filmes TC e TL no intervalo de 24 horas.



Fonte: o autor.

Os valores de pH e CE de ambos os filmes variaram ao longo das 24 horas. Os valores de CE do TC aumentaram de 120 para 360 $\mu\text{S cm}^{-1}$, sendo inferiores aos valores de CE de TL, que variaram de 120 a 150 $\mu\text{S cm}^{-1}$ durante o período analisado (Figura 1). Os espectros de absorção no infravermelho (FTIR) dos filmes TC e TL foram mostrados na Figura 2.

Figura 2 - Espectros de absorção no infravermelho (FTIR) dos filmes TC e TL.

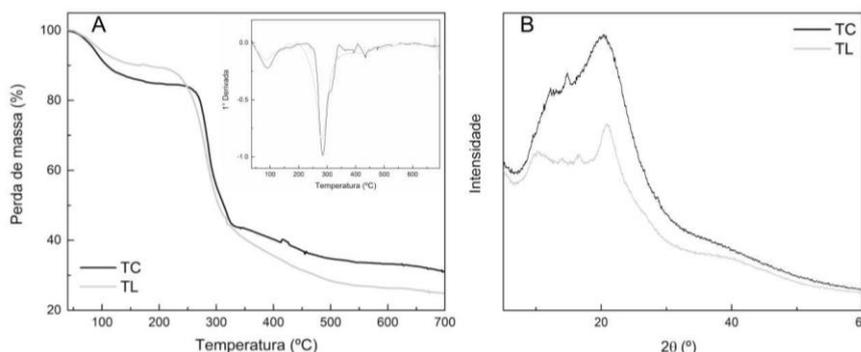


Fonte: o autor.

Nos espectros de FTIR do TC e do TL foram observadas uma banda larga de absorção em torno de 3300 cm^{-1} , associada ao estiramento axial da ligação O-H das hidroxilas ($\nu\text{O-H}$). Bandas entre 2850-2970 cm^{-1} , referente aos estiramentos axiais das ligações C-H (νCH_2 e νCH_3). Uma banda relacionada à carbonila em 1672 cm^{-1} , além de uma banda em 1654 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação entre carbono e oxigênio ($\nu\text{C=O}$) e uma banda em 1580 cm^{-1} referente ao estiramento axial assimétrico do grupo -COO- (Cuba-Chiem *et al.*, 2008). Entre 1466 cm^{-1} (δCH_2) e 1300 cm^{-1} (δCH_3) a presença de bandas referentes à deformação angular da ligação entre C-H (δCH_2 e δCH_3) e uma banda em 1013 cm^{-1} referente ao estiramento axial da ligação C-O ($\nu\text{C-O}$). Na Figura 3A observa-se os resultados da

análise termogravimétrica e sua derivada (TG/DTG) obtidas para o TC e TL. Na Figura 3B estão apresentados os padrões de difração de raio X.

Figura 3 - Curvas de TG/DTG (A) e padrões de difração de raios X (B) para os filmes TC e TL.



Fonte: o autor.

Na curva TG/DTG (Figura 3A) do TC e do TL foram observados três estágios de perda de massa, entre 30 a 120 °C ($\Delta m = 13,98\%$ para TC e $\Delta m = 8,05\%$ para TL) associada a volatilização das moléculas de água presentes na CMC devido a sua natureza higroscópica. A segunda perda de 250 a 335 °C ($\Delta m = 40,03\%$ para TC e $\Delta m = 46,24\%$ para TL) relacionada a decomposição das moléculas de CMC e LBG. A terceira perda de massa ocorreu entre 335 a 700 °C ($\Delta m = 12,76\%$ para TC e $\Delta m = 17,59\%$ para TL) relacionada à decomposição do produto formado pelos polímeros. Na Figura 3B estão apresentados os padrões de difração de raio X, os filmes apresentaram picos em 12,18°, 14,88° e 20,4° (TC) e em 10,22°, 13,92°, 16,52° e 20,88° (TL) referente ao caráter amorfo dos compósitos. Pela Figura 3B, os filmes apresentaram picos em 12°, 18°, 14,88° e 20,4° (TC) e em 10,22°, 13,92°, 16,52° e 20,88° (TL) referente ao caráter amorfo dos compósitos.

Discussão

Os valores de espessura, teor de umidade e intumescimento dos filmes TC e TL não se diferiram estatisticamente, com valores semelhantes aos filmes descritos na literatura, indicando a adequação das metodologias empregadas para a preparação e avaliação (Kavoosi; Dadfar; Purfard 2013; Tran *et al.*, 2023). O filme TC apresentou maior solubilidade (85,85%) em comparação ao TL (20,67%). Esta diferença pode ser atribuída à presença das carboxilas na estrutura química da carboximetilcelulose (CMC), aumentando a repulsão eletrostática entre as cadeias poliméricas, favorecendo o estabelecimento de um maior número de interações com as moléculas de água presentes no meio (Martins; Lopes; Andrade, 2013).

Os valores de pH dos filmes TC e TL, se mantiveram dentro de uma faixa adequada ao longo das 24 horas analisadas, conforme indicado na literatura para goma de alfarroba (LBG), evidenciando a estabilidade química dos filmes (Farshchi; Ettelaie; Holmes, 2013). A variação na condutividade elétrica foi maior no filme TC, sugerindo uma resistência menor em comparação com o TL (Matar *et al.*, 2023). Isso pode ser atribuído ao aumento do número de portadores de carga, devido à presença de carboxilas na estrutura do CMC, que são capazes de atrair cátions e pares de íons ou agregados, aumentando a dissociação iônica e, assim, os íons livres na matriz polimérica (Sohaimy *et al.*, 2022).

A espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi utilizada para estudar os grupos funcionais e suas interações nos filmes TC e TL. A absorção de maior intensidade em 3300 cm^{-1} (vO-H), 1654 cm^{-1} (vC=O) e 1013 cm^{-1} (vC-O) foi observada para o filme TC, indica o estabelecimento de interações intermoleculares mais intensas envolvendo grupos hidroxila, carbonila e carboxila, que está diretamente relacionada à maior quantidade de CMC, favorecendo a formação de interações intermoleculares hidrogênio e/ou de curto alcance entre CMC e LBG, o que melhora a propriedade mecânica e a barreira do filme (Li *et al.*, 2021), efeito que também foi indicado pela análise térmica. Por meio da análise termogravimétrica (TG) e sua derivada (DTG) nota-se a presença de três estágios de perda de massa para ambos os filmes. Na primeira etapa (30-120 °C) observa-se uma maior perda de massa para o filme TC ($\Delta m = 13,98\%$) que pode ser justificada pela presença da maior concentração de CMC presente na constituição do filme. A CMC é um compósito mais higroscópico em relação a

LBG (Torres *et al.*, 2012). Dessa forma, essa perda mais acentuada para o TC pode estar atrelado a uma maior absorção de moléculas de água, visto que a concentração de CMC é maior em relação ao TL. No terceiro estágio de perda de massa observa-se uma menor perda de massa ($\Delta m = 12,76\%$) para o filme TC. Essa menor perda de massa pode estar associada a formação de um maior número de ligações de hidrogênio formado entre os compósitos, havendo a necessidade de uma maior energia para romper essas interações intermoleculares. Segundo Solomons, Fryhle, Johnson (2012) é necessário uma quantidade expressiva de energia (fornecida na forma de calor, por exemplo) para fornecer energia cinética suficiente às moléculas para que elas superem as forças de atração geradas pela diferença de polaridade entre elas para volatilizar. Dessa forma, o filme TC apresenta em sua constituição concentração maior de CMC, podendo formar um número maior de ligações de hidrogênio e assim diminuir perda de massa, o que sugere que a utilização do CMC em maior concentração (TC) fornece uma maior estabilidade térmica. Nos espectros de difração de raio X (DRX), ambos os filmes TC e TL mantiveram um caráter amorfo, embora apresentassem diferenças na intensidade dos picos. Essas variações são indicativas de compatibilidade entre as moléculas, conforme observado por Li *et al.* (2023), relatando picos semelhantes ($2\theta = 11,2^\circ, 16,8^\circ$ e $20,5^\circ$) em um estudo envolvendo os mesmos biopolímeros.

Conclusão

O filme com maior concentração de carboximetilcelulose (CMC) se mostrou mais solúvel em água devido a formação de um maior número de interações com as moléculas de água, hipótese essa que pode ser verificada por espectros de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) e pela análise térmica (TG). Além disso, o TC se mostrou mais estável termicamente em relação ao TL provavelmente, o que pode estar relacionado à formação de um maior número de interações intermoleculares entre CMC e goma de alfarroba (LBG), durante a formação do filme.

As boas propriedades mecânicas, maior solubilidade e estabilidade térmica dos filmes à base de CMC e LBG, principalmente o filme TC, ressaltam seu potencial para aplicações práticas. Dessa forma, a combinação desses compósitos se mostra como uma opção promissora no desenvolvimento de revestimentos alimentares biodegradáveis, contribuindo para o aumento da conservação de alimentos e a redução do desperdício.

Referências

- ALMEIDA, A. O.; SILVEIRA, J. V. W. Production of carboxymethyl cellulose films incorporating rue (*Ruta graveolens*) Essential oil. **Mater. Res.**, v. 26, n. 1, p. 20220551, 2023.
- BATISTA, D. P. P.; ABRANJA, N. Desperdício alimentar: Um problema do passado, do presente e do futuro. **Tour. Hosp. Int. J.**, v. 17, n. 1, p. 150-172, 2021.
- BOURBON, A. I. *et al.* Active carboxymethylcellulose-based edible films: Influence of free and encapsulated curcumin on films' properties. **Foods**, v. 10, n. 7, p. 1512, 2021.
- CRUZ, C. D. GENES - a software package for analysis in experimental statistics and quantitative genetics. **Acta Sci. Agron.**, v. 35, n. 3, p. 271-276, 2013.
- CUBA-CHIEM, L. T. *et al.* In situ particle film ATR FTIR spectroscopy of carboxymethyl cellulose adsorption on talc: Binding mechanism, pH effects, and adsorption kinetics. **Langmuir**, v. 24, n. 15, p. 8036-8044, 2008.
- FARSHCHI, A.; ETELAIE, R; HOLMES, M. Influence of pH value and locust bean gum concentration on the stability of sodium caseinate-stabilized emulsions. **Food Hydrocoll.**, v. 32, n. 1, p. 402-411, 2013.
- GRALA, D. *et al.* Effect of natural deep eutectic solvent and chitosan nanoparticles on physicochemical properties of locust bean gum films. **Food Hydrocoll.**, v. 126, n. 1, p. 107460, 2022.

HABIB, A. *et al.* 3D Printability of alginate-carboxymethyl cellulose hydrogel. **Materials**, v. 11, n. 3, p. 454, 2018.

INSTITUTO ADOLFO LUTZ, I. A. L. **Métodos físico-químicos para análise de alimentos**. IV Edição, 1ª Edição digital, 2008.

KAVOOSI, G.; DADFAR, S. M. M.; PURFARD, A. M. Mechanical, physical, antioxidant, and antimicrobial properties of gelatin films incorporated with thymol for potential use as nano wound dressing. **J. Food Sci.**, v. 78, n. 1, p. 244-250, 2013.

LICCIARDELLO, F. *et al.* Integrated agronomical and technological approach for the quality maintenance of ready-to-fry potato sticks during refrigerated storage. **Postharvest Biol. Technol.**, v. 136, n. 1, p. 23-30, 2018.

LI, T. *et al.* Developing a green film from locust bean gum/carboxycellulose nanocrystal for fruit preservation. **Future Foods**, v. 4, n. 1, p. 100072, 2021.

LI, T. *et al.* Locust bean gum/carboxycellulose nanocrystal coating incorporating ZnO clusters built by the accretion of micro spindles or sheets for strawberries preservation. **Int. J. Biol. Macromol.**, v. 226, n. 3, p. 267-278, 2023.

MARTINS, C. R.; LOPES, W. A.; ANDRADE, J. B. de. Solubilidade das substâncias orgânicas. **Quim. Nova**, v. 36, n. 8, p. 1248-1255, 2013.

MATAR, G. *et al.* Novel binary blended hydrogel films (chitosan-vanillin schiff base/locust bean gum and Fe(III), Cu(II) & Zn(II) complexes): Synthesis, characterization, conductivity, and antibacterial activity. **J. Polym. Environ.**, v. 31, n. 1, p. 3509–3521, 2023.

PETITJEAN, M.; ISASI, J. R. Locust bean gum, a vegetable hydrocolloid with industrial and biopharmaceutical applications. **Molecules**, v. 27, n. 23, p. 8265, 2022.

RODSAMRAN, P.; SOTHORNVIT, R. Rice stubble as a new biopolymer source to produce carboxymethyl cellulose-blended films. **Carbohydr. Polym.**, v. 171, n. 1, p. 94-101, 2017.

SOHAIMY, M. I. H. A. *et al.* Improving ionic conductivity of carboxymethyl cellulose solid biopolymer electrolyte with assist from dimethyl carbonate. **Trends Sci.**, v. 19, n. 1, p. 6174, 2022.

SOLOMONS, T. W. G.; FRYHLE, C. B.; JOHNSON, R. G. **Guia de estudo e manual de soluções**. 10. ed. v. 2. São Paulo: LTC - GRUPO GEN, 2012.

TORRES, M. D. *et al.* Water adsorption isotherms of carboxymethyl cellulose, guar, locust bean, tragacanth and xanthan gums. **Carbohydr. Polym.**, v. 89, n. 2, p. 592-598, 2012.

TRAN, T. T. V. *et al.* Gelatin/carboxymethyl cellulose edible films: modification of physical properties by different hydrocolloids and application in beef preservation in combination with shallot waste powder. **R. Soc. Chem.**, v. 13, n. 4, p. 10005–10014, 2023.

Agradecimentos

Este estudo foi financiado em parte pela Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico (CNPq) e Fundação de Amparo à Pesquisa e Inovação do Espírito Santo (Fapes/ CNPq nº 25/2022; Termos de outorga 039/2023). Ao Laboratório de Engenharia Química 1/CCAUE/UFES). Os autores agradecem aos Programas de Pós-Graduação em Agroquímica e Engenharia Química da Universidade Federal do Espírito Santo e aos pesquisadores do GEAPS-UFES-CNPq pelo apoio na estrutura e no aprendizado.