

PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA À ÁGUA DE FILMES DE AMIDO E NANOCRISTAIS DE CELULOSE DE CASCA DE ARROZ

EMILIO BERGMANN BOCK¹; JOÃO FELIPE MALLMANN ²; LAURA FONSECA³; JEAN PAULO DE OLIVEIRA⁴; ELESSANDRA DA ROSA ZAVAREZE⁵; ALVARO RENATO GUERRA DIAS⁶

¹Universidade Federal de Pelotas – emiliobbock@hotmail.com

²Universidade Federal de Pelotas - joaofmallmann@gmail.com

³Universidade Federal de Pelotas – laura_mfonseca@hotmail.com

⁴Universidade Federal de Pelotas – jeanoliveira.alimentos@yahoo.com.br

⁵Universidade Federal de Pelotas – elessandrad@yahoo.com.br

⁶Universidade Federal de Pelotas – alvaro.guerradias@gmail.com

1. INTRODUÇÃO

O arroz é um dos principais cereais cultivados no mundo, sendo a base alimentar para a maioria da população mundial. Mais de 90% do arroz mundial é produzido e consumido no sul e no sudeste da Ásia, porém a safra é importante também para o continente africano e para a América latina (SELLAPAN et al., 2009).

As cascas do grão de arroz geradas pelas indústrias são consideradas resíduos e têm se tornado um problema mundial devido à dificuldade do seu descarte ou reaproveitamento. Estes resíduos são destinados à queima como fonte de energia. No entanto, representam difícil combustão devido ao seu elevado teor de cinzas, resultando em ineficiência de conversão de carbono, causando uma poluição ambiental (AHMAD et al., 2007). Essas cascas poderiam ser utilizadas para outra finalidade, como por exemplo, para obtenção de nanocristais de celulose.

Os nanocristais de celulose são domínios de fibras celulósicas isolados da celulose por meio de sua hidrólise enzimática, ácida ou mecânica (SOUZA BORSALI, 2004) e têm sido avaliados como material de reforço em filmes de amido, formando assim os biocompósitos. Os nanocristais de celulose apresentam uma relação área de superfície/volume proporcionalmente maior do que em escala micro, o que facilita sua interação com a matriz polimérica do filme, aumentando a resistência à tração e a barreira à água dos filmes (AZEREDO, 2009).

Neste contexto, este trabalho tem como objetivo produzir filme biocompósito de amido de trigo e nanocristais de celulose obtida da casca de arroz, afim de se obter materiais com melhores propriedades mecânicas e de barreira, quando comparado ao filme elaborado apenas com amido nativo.

2. METODOLOGIA

Foram utilizadas amostras de grãos de trigo, cultivar BRS Marcante (*Triticum aestivum* L.), cedidas pela EMBRAPA TRIGO da cidade de Passo Fundo para

obtenção do amido. Para obtenção da celulose foram utilizados resíduos de casca de arroz.

O amido de trigo foi extraído de acordo com Knight e Olson (1984) e seco com circulação de ar a 40 °C durante 16 h até atingir 12% de umidade. As fibras de celulose das cascas de arroz foram isoladas de acordo com os metodologia descrita por Zuluaga et al. (2009) e Johar e Ahmad (2012), com algumas modificações. As cascas foram lavadas com água destilada, secas (50°C) durante 24 h e moídas. Para a remoção da hemicelulose e da lignina das cascas, foi realizado um tratamento alcalino com solução de NaOH (4% p/v). Também foi realizado o branqueamento das cascas, com o propósito de remover a lignina remanescente. O material foi seco a 50 °C em estufa com circulação forçada de ar durante 24 h e após foi moído. Os nanocristais foram obtidos a partir da celulose da casca de arroz. Adicionou-se a celulose (100 g) a 2 L de solução de acetato de sódio (0,05 mol.L⁻¹ com pH 5) e 2 mL de enzima celulase resei Sigma (v/w). A mistura foi mantida a 37 °C num banho termostático com agitação mecânica durante 5 dias. Após a hidrólise enzimática, a mistura foi homogeneizada durante 30 ciclos com uma pressão de 15 MPa em um homogeneizador de alta pressão (PÄÄKKÖET al., 2007). Os nanocristais foram armazenados à 5 °C para uso posterior.

Os biocompósitos foram elaborados pela técnica *casting*. Para preparação da solução filmogênica, utilizaram-se 3g de amido/100g de água destilada, 0,30 g de glicerol/g de amido seco, e 0g ou 0,18 g nanocristais de celulose. Os nanocristais de celulose foram suspensos em água, com posterior adição à solução de amido e glicerol; e agitação durante 2 min a 11000 rpm, aquecimento a 90 °C durante 30 min e agitação novamente durante 5 min a 11000 rpm. Os filmes de amido foram adicionados em placas de acrílico (20 g/placa) e secos em estufa com circulação de ar a 35 °C durante 24 h. Antes das avaliações, os filmes foram acondicionados durante 7 dias a 25 °C ± 3 °C com umidade relativa de 55% ± 3% (solução saturada de nitrato de magnésio).

As propriedades mecânicas (resistência a tração e porcentagem de alongação) dos biocompósitos foram determinadas em um texturômetro (TA.TX Plus, Texture Analyzer), operando de acordo com o método ATM D 882 (ASTM, 1995), com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade do “probe” de 1 mm/s. Seis a dez amostras de cada biocompósito foram recortadas (85 mm de comprimento e 25 mm de largura) e fixadas no texturômetro. A resistência à tração foi calculada dividindo-se a força máxima no rompimento do biocompósito, pela área de secção transversal. A alongação foi determinada dividindo-se a distância final de separação da “probe” pela distância inicial de separação (50 mm), multiplicada por 100.

A permeabilidade ao vapor de água dos filmes foi determinada pelo método E-96-95 da ASTM (ASTM, 1995) à 25 °C. As amostras dos biocompósitos foram seladas com parafina em células de permeação de alumínio, contendo cloreto de cálcio (0% de umidade relativa). As células de permeação foram acondicionadas em dessecadores contendo solução salina saturada de cloreto de sódio em temperatura ambiente e 75% de umidade relativa. O ganho de massa do sistema foi medido no tempo de 2 dias.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Tabela 1 estão apresentadas as propriedades mecânicas e a permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes de amido de trigo sem e com a adição de nanocristais de celulose.

Tabela 1. Resistência à tração (RT), alongação, e permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes sem e com adição de nanocristais de celulose de casca de arroz.

Filmes	RT (MPa)	Elongação (%)	PVA (g.mm/kPa.dia.m ²)
Controle (amido de trigo)	2,66 ± 0,10*	23,60 ± 1,27*	4,74 ± 0,07*
Amido de trigo + nanocristais de celulose de arroz	3,65 ± 0,19	63,60 ± 1,63	2,42 ± 0,02

*e ^{ns}, significativo e não significativo, respectivamente, na mesma coluna pelo teste t (p≤0,05).

As propriedades desejadas de uma embalagem dependem de sua aplicação. Em geral, as embalagens que não necessitam de elevada alongação, precisam apresentar maior resistência à tração, para proporcionar ao produto embalado uma integridade estrutural. Em outras situações, uma embalagem com maior flexibilidade é desejável (GONTARD et al.,1994). O biocompósito de amido com adição de nanocristais apresentou maior resistência à tração quando comparado ao biocompósito sem nanocristais (Tabela 1). Esse resultado pode ser atribuído a compatibilidade química e estrutural existente entre o amido e os nanocristais de celulose, o que permite uma forte adesão entre esses polímeros.

O filme biocompósito de amido e nanocristais apresentou maior alongação quando comparado ao filme elaborado apenas com amido nativo. Mathew et al. (2005) relataram que há uma tendência de materiais termoplásticos a aumentar a alongação quando os mesmos são preparados com baixa concentração de nanocristais.

A adição de nanocristais de celulose ao filme de amido proporcionou uma diminuição em sua PVA devido à interação entre ambos os biopolímeros (amido e nanocristais de celulose) via ligação de hidrogênio, diminuindo assim o número de grupos hidroxila livres, e conseqüentemente a hidrofiliade dos filmes. Além disso, a adição de nanocristais de celulose forma caminhos tortuosos na matriz dos filmes biocompósitos, dificultando a passagem de água através do mesmo.

4. CONCLUSÕES

Nos filmes de amido de trigo, quando adicionados nanocristais em sua composição ocorreu uma melhora nas propriedades avaliadas aumentando a resistência mecânica e diminuindo a permeabilidade ao vapor d'água, possibilitando sua futura aplicação em embalagens alimentícias Além disso, os filmes são biodegradáveis, podendo ser aplicados não poluindo o meio ambiente como polímeros sintéticos convencionais.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- ABRAHAM, E., DEEPA, B., POTHAN, L., JACOB, M., THOMAS, S., CVELBAR, U., ANANDJIWALA, R. Extraction of nanocellulose fibrils from lignocellulosic fibers: a novel approach. *Carbohydrate Polymers*, v.86, p.1468-1475, 2007.
- ASTM. Standard test methods of water vapor trans- mission of materials. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, E 96-95, 1995.
- ASTM. Tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual Book of ASTM Standards, American Society for Testing and Materials, Philadelphia, D 882, 1995.
- BIDUSKI, B., DA SILVA, F. T., DA SILVA, W. M., EL HALAL, S. L. D. M., PINTO, V. Z., DIAS, A. R. G., & DA ROSA ZAVAREZE, E. R (2017). Impact of acid and oxidative modifications, single or dual, of sorghum starch on biodegradable films. *Food chemistry*, v. 214, p. 53-60, 2017.
- CAO, X., DONG, H., & Li, C. M. (2007). New nanocomposite materials reinforced with flax cellulose nanocrystals in waterborne polyurethane. *Biomacromolecules*, v. 8(3), p. 899-904, 2007.
- CEREDA, M. P. Propriedades gerais de amido. (Série: Culturas de tuberosas amiláceas latino-americanas), São Paulo, Fundação Cargill, v. 1. Cap. 8, p.221, 2001.
- CONAB, Companhia Nacional de Abastecimento. In: Acompanhamento de safra brasileira: Grãos, quarto levantamento, janeiro/2014/Companhia Nacional de Abastecimento. – Brasília: Conab, 2014.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J.L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water vapor permeability and other physical properties. *International Journal of Food Science and Technology*, v. 29, p. 39-50, 1994.
- HAAFIZ, M. M., HASSAN, A., ZAKARIA, Z., INUWA, I. M., ISLAM, M. S., & JAWAID, M. (2013). Properties of polylactic acid composites reinforced with oil palm biomass microcrystalline cellulose. *Carbohydrate polymers*, v. 98, p.139-145, 2013.
- MATHEW, A. P., OKSMAN, K., & SAIN, M. (2005). Mechanical properties of biodegradable composites from poly lactic acid (PLA) and microcrystalline cellulose (MCC). *Journal of applied polymer science*, v. 97(5), p. 2014-2025, 2005.
- SELLAPAN, K.; DATTA, K.; PARKHI, V.; DATTA, S.K. Rice caryopsis structure in relation to distribution of micronutrients (iron, zinc, β -carotene) of rice cultivars including transgenic indica rice. *Plant Science*, v. 177, p. 557–562, 2009.
- SOUZA LIMA, M.M., BORSALI, R. Rodlike Cellulose Microcrystals: Structure, Properties, and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, v. 25, p.771-787, 2004.