



13º CONGRESSO BRASILEIRO DE POLÍMEROS



NATAL - RN  
18 a 22 de outubro de 2015

## BIOPLÁSTICOS COMESTÍVEIS DE PECTINA E NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Marcos V. Lorevice<sup>1,2\*</sup> (M), Caio G. Otoni<sup>1,2</sup> (M), Márcia R. de Moura<sup>3</sup> (D), Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup> (D)

1 - Universidade Federal de São Carlos – UFSCar, São Carlos – SP, [marcos.lorevice@gmail.com](mailto:marcos.lorevice@gmail.com)

2 – Embrapa Instrumentação – CNPDIA, São Carlos – SP

3 – Universidade Estadual Paulista – UNESP/FEIS, Ilha Solteira – SP

**Resumo:** Novas embalagens vêm sendo produzidas a partir de polissacarídeos, por estes serem biodegradáveis e de fontes renováveis. A adição de nanopartículas nas matrizes dos filmes vem sendo feito de forma a incrementar suas propriedades mecânicas. O objetivo deste trabalho foi produzir filmes de pectina com nanopartículas de quitosana (NPQS) de modo a melhorar as propriedades mecânicas dos filmes. As NPQS foram sintetizadas por ionização iônica e apresentaram tamanhos médios de 200 nm. Os filmes foram produzidos pelo método “casting”, e para tais foi feito ensaio mecânico, obtendo a tensão máxima e alongação na ruptura. Os filmes de pectina com NPQS apresentaram maiores valores de tensão máxima e alongação na ruptura, sugerindo que há um maior número de interações secundárias interações pectina-NPQS tornaram o nanocompósito mais resistente mecanicamente, permitindo que estes filmes possam ser aplicados em futuras embalagens de alimentos.

**Palavras-chave:** *bioplásticos comestíveis, pectina, quitosana, nanopartículas, propriedades mecânicas, nanocompósito.*

### *Pectin-based edible bioplastic incorporated with chitosan nanoparticles*

**Abstract:** Novel food packaging have been developed based on polysaccharides due to their biodegradable and renewable properties. Nanoparticles have been added into polymeric matrices as alternatives to improve their low mechanical properties. The aim of this work was to produce novel pectin-based films added by chitosan nanoparticles (CSNP) to improve films’ mechanical properties. CSNPs, which were synthesized by ionotropic gelation, showed sizes of approximately 100 nm. The pectin-based films were obtained by casting method. Tensile strength and elongation at break were measured. The addition of CSNPs made the films more resistant, improvement which was related to hydrogen interactions between CSNP and pectin matrix. These results show that pectin-CSNP based films could be a feasible replacement to petroleum-based polymers, producing novel bio-based, sustainable food packaging.

**Keywords:** *Edible bioplastics, pectin, chitosan, nanoparticles, mechanical properties, nanocomposites.*

### **Introdução**

O crescimento no consumo de alimentos industrializados tem levado a um descarte excessivo de embalagens produzidas a partir de polímeros, cuja degradação e matéria-prima são limitadas. Deste modo, produzir tais embalagens a partir de materiais degradáveis e de fonte renovável tem se mostrado uma boa alternativa para a limitação das embalagens atuais. A pectina (PEC), um polissacarídeo natural encontrado na parede celular de células vegetais, composto basicamente do poli- $\alpha$ 1-4-ácido galacturônico, que forma matriz contínua, tem se mostrado uma alternativa para a fabricação de bioplásticos para embalagens [1]. Possui dois diferentes graus de metoxilação: pectina de alto grau (PA) e pectina de baixo grau de metoxilação (PB). Outro biopolímero é a quitosana (QS), polissacarídeo linear derivado da quitina, cuja aplicação na fabricação de nanopartículas, filmes e revestimentos vem sendo reportado na literatura [2]. De modo geral, os polissacarídeos apresentam propriedades físicas-químicas (mecânicas, térmicas e de barreira) inferiores se comparadas com polímeros sintéticos aplicados na fabricação de embalagens.

Um caminho encontrado tem sido incrementar as propriedades das embalagens biodegradáveis adicionando a estas nanopartículas (NP). Essas NP quando presentes na matriz polimérica

aumentaram tais propriedades (mecânicas, térmicas e de barreira). Moreira et al. adicionaram nanopartículas de hidróxido de magnésio na matriz de pectina (PA e PB) e tais nanoestruturas incrementaram as propriedades mecânicas dos filmes de pectina [3]. Os efeitos de reforço mecânico das NPQS são reportados em estudos recentes. Antoniou et al. obtiveram um incremento nas propriedades mecânicas quando NPQS foram adicionadas aos filmes de goma tara (*Cesalpinia spinosa*) [4].

Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi adicionar NPQS sintetizadas por gelatinização ionotrópica, nas matrizes de pectina (PA e PB) de forma a incrementar as propriedades mecânicas: tensão máxima e alongação na ruptura; e analisar a influência do grau de metoxilação nas propriedades mecânicas dos filmes.

## Experimental

**Materiais:** A quitosana (com massa molar de  $71.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de desacetilação 94%) utilizada foi fornecida pela Polymar (Fortaleza - Brasil). O tripolifosfato de sódio foi obtido pela Sigma-Aldrich Ltda (São Paulo, Brasil) As pectinas PA (GENUSET-Z) (com massa molar média de  $130.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de metoxilação de 74%) e PB (USPB) (com massa molar média de  $170.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de metoxilação de 8,4 %) oriundas de cascas de frutas cítricas, foram obtidas da empresa CP Kelco (Limeira, Brasil)

**Síntese das nanopartículas de Quitosana (NPQS):** De acordo com o método reportado detalhadamente por CALVO et al., as nanopartículas de quitosana (NPQS) foram sintetizadas a partir de gelatinização ionotrópica com tripolifosfato de sódio (TPP) [5]. Foi feita uma síntese com concentração de QS (de  $0,85 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). Na primeira etapa, a QS foi solubilizada, à temperatura ambiente, em solução de ácido acético, sob agitação magnética (FISATOM 753A - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda) a 500 rpm por 12 horas. Na segunda etapa, uma solução de TPP (de  $0,11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) foi adicionada à solução de QS. A adição foi feita sob agitação de 2500 rpm, utilizando um agitador mecânico (FISATOM 713 - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda). A taxa de adição da solução de TPP foi de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

**Preparo das soluções filmogênicas:** Soluções filmogênicas controle e de PEC/NPQS foram preparadas de forma a obter soluções 3% (m/V) de pectina. Em seguida, a solução foi mantida em dessecador sob vácuo por 4 horas para eliminação de bolhas e microbolhas. Os filmes foram obtidos por método de secagem por *casting* em substrato de poliéster (Mylar, Dupont, Hopewell, VA, EUA) a temperatura ambiente por 24 horas. As soluções filmogênicas foram depositadas no substrato e com uma régua reguladora, mantendo-se constantes as espessuras úmidas dos filmes.

**Propriedades Mecânicas:** As medidas das espessuras dos filmes foram realizadas utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo Manufacturing, Japão) em 5 diferentes pontos ao redor dos filmes. Os valores obtidos foram utilizados para calcular as propriedades mecânicas. Os atributos mecânicos de tensão máxima (TM) e alongação na ruptura (ER) dos nanocompósitos foram medidos de acordo com a norma ASTM D882-97 [6]: os filmes foram cortados em dimensões retangulares de 100 mm x 15 mm, equilibradas em umidade relativa (UR) de 50%, e avaliados em uma máquina de ensaio de mecânicos (Instron Corp., Canton, MA, E.U.A.). O equipamento operou com celeridade de 0,01 kN, 50 mm de distância inicial entre as garras e velocidade de tracionamento de  $10 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$ . A TM foi calculada dividindo a força na ruptura pela área da seção transversal inicial de cada amostra, enquanto a ER foi calculada dividindo-se o comprimento da amostra na ruptura pelo comprimento inicial (50 mm) e multiplicando-se por 100 para obter valores em porcentagem.

## Resultados e Discussão

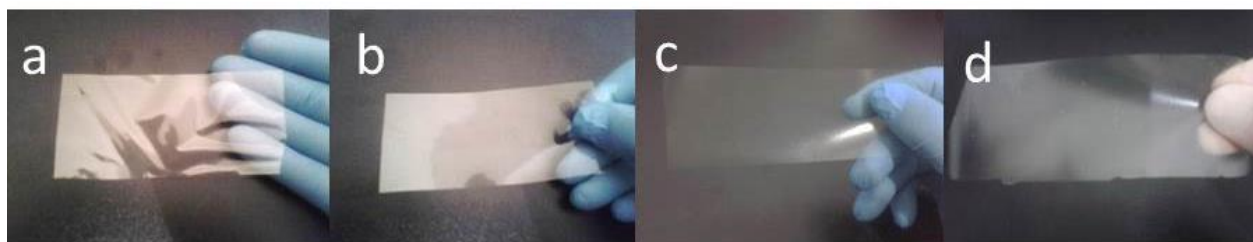
A Tabela 1 mostra a caracterização das NPQS por tamanho médio, índice de polidispersividade (PdI) e potencial zeta de superfície. O trabalho de Calvo et al. mostrou a dependência da concentração de QS e de TPP no tamanho médio das NP, resultado esse averiguado nos trabalhos já realizados por nosso grupo [5,7]. Observando os valores da Tabela 1, constata-se que não há diferença significativa entre as três sínteses ( $p > 0,05$ ), tanto para tamanho quanto para o PdI. Possíveis diferenças, podem ser atribuídas à distribuição dos tamanhos em suspensão ou aos aglomerados de partículas, os quais não são detectáveis precisamente na técnica utilizada. Os valores similares ( $p > 0,05$ ) nos tamanhos e PdI em todas as repetições sugerem que a síntese de NPQS é reprodutível. As NPQS ainda apresentaram potencial zeta valores acima de +20mV, indicando estabilidade das NPQS em suspensão. O potencial positivo da superfície das NPQS se deve a presença de aminas ( $\text{NH}_2$ ) que em solução ácida se ionizam em  $\text{NH}_3^+$ , resultando em potencial positivo. Valores em módulo acima de 20mV são satisfatórios para que haja repulsão entre as partículas, evitando aglomeração

Tabela 1. Tamanho médio, índice de polidispersividade (PdI) e potencial zeta das NPQS, medidos em triplicata nas três sínteses de nanopartículas.

| Repetição | Tamanho Médio (nm)   | PdI                 | Potencial Zeta (mV)   |
|-----------|----------------------|---------------------|-----------------------|
| 1         | $77.23 \pm 32.40^a$  | $0.689 \pm 0.223^a$ | $53.10 \pm 1.74^a$    |
| 2         | $104.32 \pm 39.84^a$ | $0.931 \pm 0.119^a$ | $43.27 \pm 1.79^b$    |
| 3         | $102.14 \pm 13.39^a$ | $0.703 \pm 0.007^a$ | $46.37 \pm 4.91^{ab}$ |

<sup>a,b,c</sup> indicam valores  $\pm$  de desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

A Fig.1 mostra o comparativo dos filmes de pectina com e sem a adição de NPQS. O grau de metoxilação, assim como a adição das NPQS não apresentaram diferenças visuais nos filmes. Os filmes controles de pectina (PA e PB) se formaram apresentando propriedades visuais satisfatórias: boa manuseabilidade (filme não se quebra ao manusear), continuidade (toda extensão do filme não possui irregulares visíveis) e homogeneidade (filme homogêneo em toda sua extensão) (Fig.1). Com a adição das NPQS, não houveram mudanças visuais nos filmes, como observado na Fig.1c e Fig. 1d.



**Figura 1:** Filme de pectina: (a) de alto grau de metoxilação (PA); (b) de baixo grau de metoxilação (PB); (c) de alto grau de metoxilação (PA) com NPQS; (d) baixo grau de metoxilação (PB) com NPQS.

As espessuras dos filmes foram medidas em cinco pontos diferentes dos filmes utilizados para os ensaios mecânicos. (Tabela 2) O grau de metoxilação (GM) não interferiu nos valores de espessura ( $p > 0,05$ ), entretanto, a adição de NPQS aumentou os valores de espessura ( $p < 0,05$ ), aumento esse relacionado principalmente com a maior espessura úmida dos filmes devido a maior quantidade de soluto (pectina-quitosana) na solução filmogênica e viscosidade da solução, esta última que foi avaliada de forma apenas qualitativa.

A tensão máxima (TM) e alongação na ruptura (ER) dos filmes de pectina (PA e PB) com e sem a NPQS estão mostrados na Tabela 2. Constata-se, primeiramente, que a diferença no grau de metoxilação (GM) não afetou os valores de tensão máxima (TM) dos filmes, resultando em valores

estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ), independentemente da presença ou ausência da NPQS (Tabela 2). A adição de NPQS incrementaram os valores de TM ( $p > 0,05$ ) para os dois tipos de pectina: PA e PB (Tabela 2). A adição de NPQS resultou em um incremento significativo nos valores de TM: filmes de pectina PA obtiveram um aumento de mais de 50%, enquanto os filmes de pectina PB com NPQS o valor de tensão máxima mais que dobrou após a adição de NPQS (Tabela 2). Enquanto o grau de metoxilação (GM) não afetou os valores de ER ( $p > 0,05$ ) para os filmes de pectina, a adição das NPQS demonstrou incremento nos valores de ER, porém o incremento foi mais significativo ( $p < 0,05$ ) apenas para os nanocompósitos PB/NPQS. Tal incremento no valor de ER para os filmes de PB incorporados com NPQS podem estar relacionados ao maior número de interações entre a pectina e a superfície das NPQS, considerando que a PB possui um número maior de grupos carboxílicos que podem interagir com os grupos aminos da NPQS.

**Tabela 2. Espessura, tensão máxima de ruptura (TM), alongação na ruptura (ER) para filmes de pectina (PA e PB) com ou sem a adição de NPQS.**

| Filme           | Espessura ( $\mu\text{m}$ ) | TM (MPa)            | ER (%)               |
|-----------------|-----------------------------|---------------------|----------------------|
| Pectina PA      | $25.80 \pm 7.99^{ab}$       | $30.81 \pm 1.50^a$  | $1.79 \pm 0.27^{ab}$ |
| Pectina PB      | $20.60 \pm 3.29^a$          | $26.07 \pm 3.78^a$  | $0.94 \pm 0.28^a$    |
| Pectina PA/NPQS | $36.55 \pm 2.19^c$          | $46.95 \pm 0.36^b$  | $2.22 \pm 0.56^{ab}$ |
| Pectina PB/NPQS | $36.13 \pm 2.14^{bc}$       | $58.51 \pm 11.08^b$ | $2.91 \pm 1.12^b$    |

<sup>a,b,c</sup> indicam valores  $\pm$  de desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

Os resultados obtidos para os nanocompósitos PEC/NPQS estão de acordo com os reportados por Otoni et al., cuja similaridade nos valores de TM para filmes de pectina PA e PB foi atribuída à mesma natureza de forças intermoleculares que estabilizam ambas cadeias poliméricas de pectina PA e pectina PB [8]. Em contraste com tais valores, Moreira et al. reportou influência do GM nas propriedades mecânicas dos filmes de PEC para concentrações específicas de NPS de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  [3]. Neste caso, PB resultou em filmes mais resistentes que os filmes de PA. Os autores atribuíram esse comportamento à ocorrência maior de grupos polares na pectina PB, o que possivelmente resulta em um número maior de ligações de hidrogênio e assim, em uma matriz mais compacta.

Os efeitos de reforço mecânico obtidos no presente trabalho podem estar relacionados com as interações entre as NPQS e a matriz de pectina. Chang et al. relacionaram o efeito de reforço de NPQS na matriz de amido à similaridade das estruturas da QS e do amido, o que promoveram interações intermoleculares matriz-NPS, reforçando mecanicamente os compósitos [9]. Baseado nisso, o incremento na resistência mecânica obtido pode ser resultado das interações entre o grupo amino da QS e o grupo carboxílico da pectina devido à similaridade das estruturas. Os filmes submetidos à um estresse mecânico podem promover um alinhamento das cadeias emanheradas do polissacarídeo até que ocorra a ruptura. Quando NPQS foram adicionadas à matriz de pectina, uma quantidade maior de energia foi requerida, devido à dificuldade de desenovelamento das cadeias poliméricas causadas pelas NPQS. Isso ocorreu por as NPQS se encontrarem dispersas entre as cadeias poliméricas adjacentes, o que fortaleceu as interações intermoleculares e assim, diminuiu a mobilidade das cadeias, e com isso produzindo uma resistência maior dos filmes. Isso poderia explicar os resultados obtidos para os nanocompósitos PEC/NPQS (Tabela 2).

Moreira et al. e Otoni et al. com o objetivo de melhorarem as propriedades mecânicas dos filmes de polissacarídeos, reportaram que partículas, plastificantes e qualquer composto adicionados à matriz polissacarídica podem alterar os valores de ER para maiores ou menores, dependendo das interações do composto com as cadeias da matriz polimérica [3,8]: ocorreu uma redução nos valores de ER como consequência do incremento da TM dos filmes de pectina e nanoemulsão de carvacrol. Neste presente trabalho a adição de NPQS incrementou de forma satisfatória a resistência dos filmes de pectina enquanto não afetou ou aumentou a flexibilidade e extensibilidade dos filmes.

## Conclusões

As NPQS foram sintetizadas com sucesso, abaixo dos 150 nm e potencial zeta maior que + 20mV. Filmes de pectina (PA e PB) com e sem NPQS se formaram, apresentando propriedades satisfatórias quanto à manuseabilidade, continuidade e homogeneidade. A incorporação das NPQS aos filmes não modificou as características visuais dos filmes. A tensão máxima dos filmes e alongação na ruptura foram incrementadas. A resistência mecânica aumentou mais significativamente para os filmes de pectina de baixo grau de metoxilação. Ainda, o grau de metoxilação não resultou em diferenças significativas de propriedades mecânicas quando os filmes de PA e PB foram comparados quanto ao grau de metoxilação. Tais resultados demonstram uma boa alternativa para produção de embalagens de alimentos que apresentem propriedades biodegradáveis.

## Agradecimentos

Os autores agradecem à FAPESP (Projeto2012/24362-6) pelo auxílio à pesquisa, à Embrapa e DFQ-FEIS-UNESP pela estrutura de pesquisa e aos demais órgãos de fomento e financiamento à pesquisa FINEP/MCT, CAPES, CNPq. Os autores agradecem ao Dr. Francys Moreira pela contribuição na interpretação dos resultados de propriedade mecânica deste trabalho.

## Referências Bibliográficas

1. Espitia, P. J. P.; Du, W.; Avena-Bustillos, R. de J.; Soares, N. de F. F.; Mchugh, T. H. *Food Hydrocolloids*. 2014, 35, 287.
2. Hosseini, S. F.; Zandi, M.; Rezaei, M.; Farahmandghavi, F. *Carbohydr. Polym.* 2013, 95,50.
3. Moreira, F. K. V.; Camargo, L. A. de; Marconcini, J. M.; Mattoso, L. H. C. *J. Agr. Food Chem.* 2013, 61,7110.
4. Antoniou, J.; Liu, F.; Majed, H.; Zhong, F. *Food Hydrocolloid*. 2015, 44, 309.
5. Calvo, p.; Remunãñ-López, c.; Vila-Jato, J.L.; Alonso, M.J. *J. Applied Polym. Sci.* 1997, 63, 125.
6. ASTM- Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (1997). D882-97. In Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia,USA, PA: ASTM.
7. Moura, M. R. de; Aouada, F.A.; Avena-Bustillos, R. J.; Mchugh, T. H.; Krochta, J. M.; Mattoso, L. H. C. *J. Food Eng.*2009, 92, 448.
8. Otoni, C. G.; Moura, M. R de; Aouada, F. A.; Camilloto, G. P.; Cruz, R. S.; Lorevice, M. V.; Soares, N. de F. F.; Mattoso, L. H. C. *Food Hydrocolloid*. 2014, 41,188.
9. Chang, P. R.; Jian, R., Yu, J.; Ma, X. *Food Chem.* 2010, 120, 736.