

## ANALISES TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES DE QUITOSANA COM ADIÇÕES DE EXTRATO ETANÓLICO DE PEQUI

Caroline Alves Breda<sup>1,2</sup>, Marta Cristina Teixeira Duarte<sup>1</sup>, Odílio Benedito Garrido Assis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Universidade Estadual de Campinas, UNICAMP, Engenharia de Alimentos, Campinas, SP.

<sup>2</sup>Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio - LNNA, São Carlos, SP. odilio.assis@embrapa.br

**Classificação:** Processamento de filmes nanoestruturados para embalagens e conservação de alimentos.

### Resumo

Quitosana consiste em um polissacarídeo com excelente capacidade de formação de filmes, sendo largamente avaliado como material apropriado à confecção de embalagens ativas e coberturas comestíveis. De um modo geral, a quitosana apresenta elevada atividade antimicrobiana na forma de gel, mas quando em estado sólido (na forma de filmes) uma redução dessa atividade pode ocorrer em função do rearranjo espacial de suas cadeias na matriz polimérica. Nestas condições, pequenas adições de demais compostos naturais podem ser empregadas com o objetivo de elevar suas propriedades biológicas. Um desses compostos é o extrato da casca do pequi, que forma blenda homogênea com a quitosana e tem comprovada atividade antimicrobiana. A inserção de extratos contudo, pode alterar as propriedades físico-químicas do filmes como estabilidade térmica e resistência mecânica. Nas análises realizadas neste estudo, a adição de extrato na concentração final de 4,0 g l<sup>-1</sup> promoveu redução da cristalinidade e abaixamento na temperatura correspondente ao inicio da degradação térmica.

**Palavras-chave:** blendas de quitosana; *Caryocar brasiliense*; extratos de plantas; filmes de polissacarídeos; análise estrutural.

### THERMAL AND MECHANICAL ANALYSIS OD CHITOSAN FILMS WITH ETHANOLICA PEQUI EXTRACT INCORPORATION

#### Abstract

Chitosan is a polysaccharide with excellent film forming ability widely evaluated as active packaging and edible coatings. Chitosan has good antimicrobial activity in gel form, however when in solid state (film format), a reduction in this activity can occur due to spatial arrangement of the chains in the polymer matrix. Small amounts of natural compounds could then be added to the film formulations to improve both antifungal and antibacterial properties. One possible additive is the “pequi” (*Caryocar brasiliense* Comb.) peel ethanolic extract (PPE), which forms homogenous blend with chitosan and has proved antimicrobial activity. In this study the preparation of chitosan-PPE was evaluated concerning the effect promoted in the films structure due PPE incorporation. Films processed by casting were analyzed by infra-red spectroscopy (FTIR), microscopy, X-ray diffraction, mechanical and thermal properties, water vapor permeability (WVP) and surface wettability. FTIR analysis indicates interactions between the phenolic compounds in the extract and the hydroxyl and amine groups present in the chitosan structure, by establishing a possible ester bonding between constituents. The presence of PPE resulted in a decrease of WVP and an increasing in hydrophobicity. The extract addition also reduced the film’s crystallinity along with a slight decreasing of plasticity and lowering of the initial polymeric degradation temperatures. However the blend is characterized by a homogeneous matrix with smooth topography. The results suggest that PPE has good compatibility with chitosan, introducing small changes that do not alter the potential for medical or foodstuff applications.

**Keywords:** chitosan blends, *Caryocar brasiliense*, plant extracts, polysaccharide film, structural analysis.

**Publicações relacionadas:** BREDA, C.A.; MORGADO, D. L.; ASSIS, O.B.G.; DUARTE, M.C.T. Effect of chitosan coating enriched with pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel extract on quality

and safety of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) during storage. Journal of Food Processing and Preservation, publicado on-line Doi: 10.1111/jfpp.13268, 2017.

BREDA, C.A.; MORGADO, D. L.; ASSIS, O.B.G.; DUARTE, M.C.T. Processing and characterization of chitosan films with incorporation of ethanolic extract from “Pequi” peels. Macromolecular Research, v. 25, publicado on-line Doi: 10.1007/s13233-017-5143-4, 2017.

## 1 INTRODUÇÃO

Formulações filmogênicas baseadas em quitosana têm sido largamente avaliadas e consideradas efetivas na formação de filmes flexíveis e coberturas comestíveis protetoras (ASSIS & LEONI, 2003). Estudos avaliando as atividades dessas formulações, na forma de filmes, têm indicado que a eficiência das atividades antimicrobianas é reduzida quando comparadas a mesma composição na forma de gel, o que tem sido interpretado em função de restrições espaciais impostas pelo rearranjo das cadeias que ocorre no estado sólido, limitando o acesso aos grupos funcionais ativos (GOY e ASSIS, 2014). Neste sentido as características funcionais dos filmes podem ser melhoradas pela incorporação de compostos que formam blendas com a quitosana e que podem oferecer uma ação sinérgica contra infestação de patógenos.

Um interessante material para este objetivo é o extrato hidro-alcoólico da casca de “pequi” (*Caryocar brasiliense* Camb.), uma fruta nativa do cerrado brasileiro. O extrato de pequi é rico em compostos fenólicos, principalmente ácidos gálico, quíntico e elágico que associados a glucogalina e corilagina são responsáveis pela alta ação antimicrobiana (BREDA et al., 2016). A incorporação de extratos de pequi em coberturas a base de quitosana já foi testada recentemente pela Embrapa/Unicamp, mostrando-se eficaz na redução de infestações microbianas diversas sobre tomates frescos (BREDA et al., 2017).

No presente estudo filmes compostos de quitosana com extrato hidro-etanólico de casca de pequi foram preparadas por *casting* e as alterações decorrentes da incorporação do extrato nas propriedades térmicas e mecânicas avaliadas.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Frutos de pequi foram coletados no distrito de Itahum, município de Dourados, Mato Grosso do Sul. As cascas foram removidas e secas ao ar reduzidas a pó em liquidificador. O extrato etanólico bruto foi inicialmente obtido pela mistura de 10g do pó em 500 mL etanol absoluto (LabSynth) sob agitação por 3h e então filtrado. A fração para adição nos filmes (EEP) foi preparada pela solubilização do extrato bruto em água destilada na razão de 2000 µg/mL (w/v). O gel de quitosana (Quit – da Aldrich) foi obtido em solubilização em ácido acético a 0,5% na concentração de 4.0 g/L sob agitação moderada por 18h a 25°C. A formulação filmogênica de Quit-EEP foi preparada na proporção de 1:1 m/m tendo por bases dados de atividade previamente caracterizada (BREDA et al., 2017). Os filmes foram obtidos por *casting* sobre placas de acrílico. As análises térmicas foram conduzidas por TG e DSC, ambos em sistemas da TA Instruments. O intervalo de temperatura foi de 40-800 °C para o TG e de -10 a 300 °C para o DSC. As propriedades mecânicas foram obtidas por ensaios de DMA (Dynamic Mechanical Analysis) em amostras nas dimensões de 15 x 6 mm.

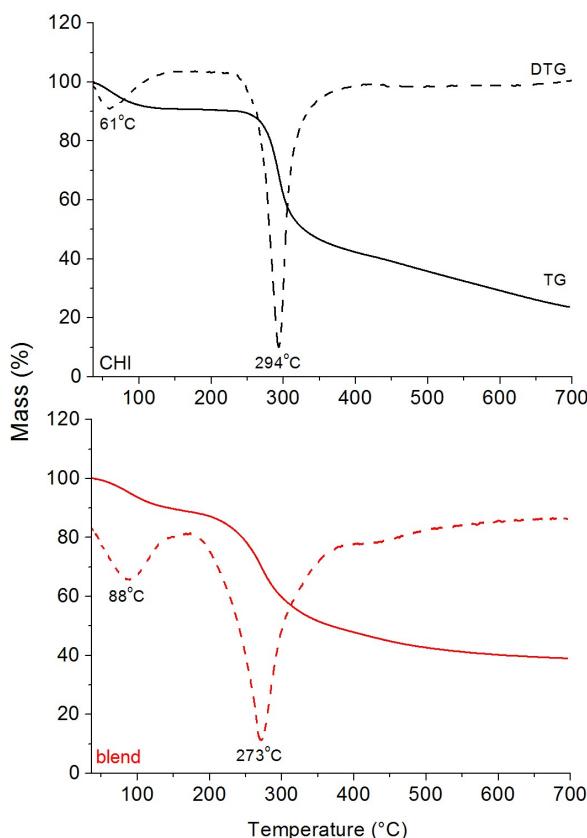
## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

O comportamento térmico dos filmes avaliados está representado nas curvas na Figura 1 e 2. As curvas sólidas (identificadas como TG) expressam à leitura direta da massa na temperatura de ensaio e a curva pontilhada DTG a derivada que permite a identificação de eventuais alterações estruturais nas amostras. Ambos os materiais apresentam o mesmo comportamento com desidratação inicial seguido por processo intenso de decomposição.

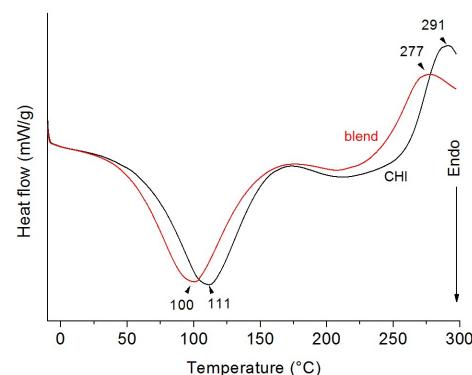
Para os filmes de quitosana o primeiro evento ocorre no intervalo de 30-100 °C, com intensidade máxima em 61 °C, relacionado à sorção de água ligada principalmente nos grupos amino e hidroxila da quitosana. O segundo evento, com inicio em 254 °C e máximo em 294 °C, corresponde a reações termo-oxidativas que resultam na despolimerização e decomposição pirolítica com formação de água, dióxido de carbono, metano e amônia (ZOHURIAAN e SHOKROLAHI, 2004).

Com respeito ao comportamento da blenda Qui-EEP, ligeiras alterações ocorrem podendo ser identificado a desidratação atingindo um máximo em 88 °C, temperatura superior à lida para a quitosana revelando um interação mais forte do compósito com a água com grupos hidrofilicos do extrato. A blenda, contudo apresenta uma matriz menos estável com início de decomposição em 191 °C com máximo em 273 °C, i.e., 21 °C inferior ao medido para o filme de quitosana (Quit).

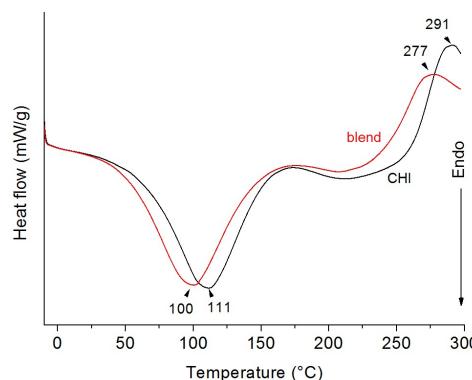
Os gráficos de DSC estão na Figura 3 e indicam picos relacionados a evaporação de água (111 °C para a Quit e 100 °C para a blenda). As áreas sob os picos endotérmicos representam o valor da entalpia relativa, associada a capacidade de reter água e a presença de compostos estáveis no EEP. Para a Quit o intervalo endotérmico se estende de 59 à 159 °C correspondendo a um valor de entalpia de  $\Delta H = 370 \text{ J/g}$ , enquanto para a blenda a entalpia nesta transição (40 à 151 °C) é de 381 J/g.



**Figura 1.** Perfis de TG e DTG da Quit (CHI) e do filme com extrato (blend).



**Figura 2.** Curvas de DSC para a quitosana e para a blenda ( $N_2$  e taxa de aquecimento de  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ ).



**Figura 3.** Curvas de DSC para as amostras.

O Segundo evento térmico ao redor de 270-290 °C, é atribuído a decomposição estrutural normalmente relacionadas a degradação das unidades de glucosaminas na estrutura da quitosana (MARTINS et al., 2016) e o desvio deste evento para temperaturas mais baixas confirma a redução da estabilidade estrutural promovida pela incorporação do extrato de Pequi.

Na Figure 4 temos as curvas de tensão deformação nas quais ambos materiais apresentam comportamento semelhantes. Observa-se um aumento inicial da elongação com o aumento da carga com a definição de uma clara região elástica.

Uma maior plasticidade fica evidente para o filme de Quit o que pode ser expresso pela maior elongação ocorrida a valores inferiores de tensão aplicada, da ordem de 37% superiores a da blenda. Ou seja, a incorporação de EEP leva a uma ligeira redução plasticidade embora eleve (aproximadamente em 5%). O aumento da tensão de ruptura associado a uma redução na elongação na presença de aditivos em filmes biopoliméricos tem sido interpretado como efeito de antiplastificação e registrado na formação de blendas que tem por base a quitosana como material principal (SUYATMA et al., 2005).

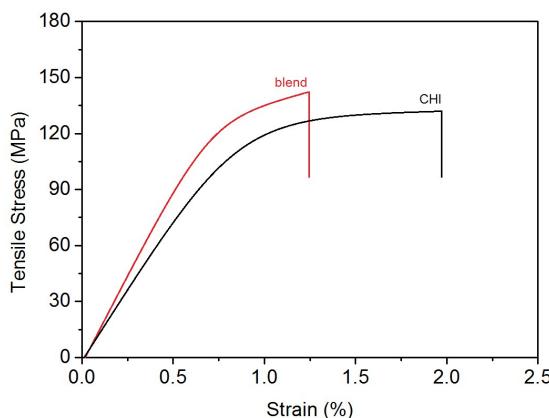


Figura 1. Curvas tensão X deformação para os filmes de Quit (CHI) e blenda Quit-EEP.

## 4 CONCLUSÃO

Neste estudo processou-se com sucesso filmes de blendas compostas por quitosana e extrato etanólico de pequi na proporção de 1:4 m/m. Nas análises realizadas nas propriedades térmicas e mecânicas, não foi constatado alterações estatísticas significantes na tensão de ruptura com a incorporação do extrato, contudo foi confirmado uma redução na elongação indicando que as interações decorrentes da presença do extrato levam a perda da plasticidade. As interações entre Quit-EEP também levam a uma maior absorção de água e compostos polares na matriz e uma redução da estabilidade térmica, principalmente com um abaixamento da temperatura de inicio da degradação e despolimerização térmica.

## AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Programa de Pós-graduação em Engenharia de Alimentos da UNICAMP, à CAPES pela concessão de bolsa e a Rede AgroNano por auxílios recebidos.

## REFERÊNCIAS

- ASSIS, O.B.G.; LEONI, A.M. Filmes comestíveis de quitosana: Ação biofungicida sobre frutas fatiadas. Biotecnologia Ciência & Desenvolvimento, v. junho, n.30, p. 33-38, 2003.
- BREDA, C.A.; GASPERINI, A.M.; GARCIA, V.L.; MONTEIRO, K.M.; BATAGLION, G.A.; EBERLIN, M.N.; DUARTE, M.C.T. Phytochemical analysis and antifungal activity of extracts from leaves and fruit residues of Brazilian savanna plants aiming its use as safe fungicides. Natural Products and Bioprospecting, v. 6, n. 4, p. 195-204, 2016.
- BREDA, C.A.; MORGADO, D. L.; ASSIS, O.B.G.; DUARTE, M.C.T. Effect of chitosan coating enriched with pequi (*Caryocar brasiliense* Camb.) peel extract on quality and safety of tomatoes (*Lycopersicon esculentum* Mill.) during storage. Journal of Food Processing and Preservation, publicado on-line Doi: 10.1111/jfpp.13268, 2017.
- GOY, R C.; ASSIS, O.B.G. Antimicrobial analysis of films processed from chitosan and *N,N,N*-trimethylchitosan. Brazilian Journal of Chemical Engineering, v. 31, n. 3, p. 643-648, 2014.
- MARTINS, C.S.; MORGADO, D.L.; ASSIS, O.B.G. Cashew gum-chitosan blended films: Spectral, mechanical and surface wetting evaluations. Macromolecular Research, v. 24 b, 8, p. 691-697, 2016.
- SUYATMA, N.E.; TIGHZERT. L.; COPINET. A.; COMA, V. Effects of hydrophilic plasticizers on mechanical, thermal, and surface properties of chitosan films. Journal of Agricultural and Food Chemistry, v. 53, n.10, p. 3950-395, 2005..
- ZOHURIAAN, M.J; SHOKROLAHI, F. Thermal studies on natural and modified gums. Polymer Test, v. 23, n. 5, p.575-579, 2004.