

**PROPRIEDADES MECÂNICAS E DE BARREIRA DE FILMES
NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANA E CELULOSE MICROCRISTALINA**

H.M.C. Azeredo (1)*; M.R. de Moura (2); L.H.C. Mattoso (3); R.J. Avena-Bustillos (4);
T.H. McHugh (4)

(1) Embrapa Agroindústria Tropical; (2) UFSCar; (3) Embrapa Instrumentação Agropecuária;
(4) ARS, USDA

*R. Dra. Sara Mesquita, 2270, 60511-110, Fortaleza/CE. ette@cnpat.embrapa.br

RESUMO

O objetivo do trabalho foi avaliar as propriedades mecânicas e de barreira a vapor de água de filmes de quitosana, em função das concentrações de nanofibras de celulose microcristalina (CM, adicionada como agente de reforço, 0-20%) e de glicerol (plastificante, 0-30%), segundo um delineamento composto central. As soluções filmogênicas foram elaboradas a partir de uma solução de quitosana a 3% em 1,5% de ácido acético. A adição de CM e glicerol foi seguida de homogeneização e degasagem a vácuo. Os filmes foram formados pela técnica de casting, e deixados para secar a 24°C e 42% de UR, por 24 horas. Todos os modelos foram altamente significativos ($p < 0,01$). A resistência a tração e o módulo de elasticidade dos filmes, assim como a barreira ao vapor de água, foram favorecidos pela adição de CM. A alongação dos filmes, embora favorecida pelo glicerol, foi baixa (predominantemente abaixo de 20%).

Palavras-chave: filmes comestíveis, embalagens, nanotecnologia, nanofibras.

INTRODUÇÃO

As embalagens de alimentos e bebidas respondem por mais de metade do mercado mundial de embalagens (1), e são rapidamente descartadas após o consumo do alimento. Os problemas ambientais resultantes têm motivado um crescente interesse em embalagens "ambientalmente corretas" - biodegradáveis ou comestíveis. Quitosana, um polissacarídeo produzido por desacetilação de quitina, geralmente

obtida a partir de resíduos de crustáceos, é uma biopolímero natural e atóxico (2) cujas propriedades de formação de filme têm sido exploradas para a elaboração de filmes comestíveis (3-5). Quitosana forma um revestimento semipermeável que pode modificar a atmosfera interna, reduzindo as taxas de transpiração em frutas e hortaliças frescas ou minimamente processadas (6).

Entretanto, o uso de biopolímeros tem sido limitado, por causa de seu pobre desempenho quando comparado ao de polímeros sintéticos. O uso de agentes de reforço tem se mostrado efetivo para melhorar as propriedades mecânicas e de barreira de biopolímeros. Diversos estudos têm demonstrado que a efetividade dos agentes de reforço tem relação inversa com o tamanho de suas partículas. Dogan e McHugh (7) observaram que a adição de submicropartículas de celulose microcristalina aumentou a força de filmes de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) em mais de 100%, enquanto o aumento da força dos filmes resultante da adição da mesma concentração de partículas de diâmetro micrométrico foi de cerca de 26%. Chen et al. (8) obtiveram melhorias mais significativas nas propriedades mecânicas e de barreira de filmes de polivinil álcool (PVOH) pela adição de nanocristais de amido do que pela adição de amido nativo.

Uma dispersão uniforme de nanopartículas em matrizes biopoliméricas, produzindo uma alta área de interface entre a matriz e as nanopartículas, reduz a mobilidade molecular e, conseqüentemente, melhora as propriedades mecânicas e de barreira de biopolímeros (9, 10).

O objetivo deste estudo foi o de avaliar o impacto de diferentes concentrações de celulose microcristalina (CM, adicionado como agente de reforço) e de glicerol (plastificante) sobre as propriedades mecânicas e a permeabilidade a vapor de água de filmes comestíveis à base de quitosana.

MATERIAL E MÉTODOS

Foi utilizada quitosana com massa molar 71,3 kDa e 94% de desacetilação, fornecida pela *Polymar Ciência e Nutrição S/A* (Fortaleza, Brasil). Uma solução de quitosana a 3% p/p em ácido acético (1,5%) foi utilizada como solução filmogênica básica. Nanofibras de CM (Novacel® PH-101, comprimento 7,1 μ m, diâmetro 25-50 nm) foram fornecidas pela *FMC BioPolymer* (Philadelphia, USA).

O experimento foi conduzido segundo um delineamento composto central (Tabela 1), com duas variáveis: concentração de CM (0-20 g/100 g) e de glicerol (0-30 g/100 g) no filme (em base seca).

Table 1. Concentrações de glicerol e CM (em base seca) para cada tratamento.

Tratamento	Glicerol (g/100g)	CM (g/100g)
1	4,36	2,91
2	25,64	2,91
3	4,36	17,09
4	25,64	17,09
5	0,00	10,00
6	30,00	10,00
7	15,00	0,00
8	15,00	20,00
9	15,00	10,00
10	15,00	10,00
11	15,00	10,00

CM e glicerol foram adicionados à solução de quitosana, e as dispersões foram homogeneizadas (4500 rpm, 30 min) em homogeneizador Polytron PT 3000 (*Brinkmann Instruments*, Westbury, USA). As dispersões foram submetidas a degasagem a vácuo para remoção de bolhas. Os filmes foram obtidos por deposição (*casting*) sobre placas de vidro 29 cm x 29 cm, e deixados para secar por 24 h (24°C, 42% UR). Amostras dos filmes secos foram cortadas, destacadas da superfície e estocadas sob refrigeração até a realização das análises.

As espessuras dos filmes foram medidas com um micrômetro IP 65 (*Mitutoyo Manufacturing*, Tokyo, Japan) com precisão de 0,001 mm. As propriedades mecânicas foram medidas segundo o método D882-97 (11), usando um Instron 55R4502 (*Instron*, Canton, USA) com célula de carga de 100 N. A permeabilidade a vapor de água (PVA) foi determinada pelo método gravimétrico descrito por McHugh et al. (12), baseado no método E96-80 (13).

RESULTADOS E DISCUSSÃO

A Tabela 2 apresenta as respostas para cada tratamento. As equações de (A) a (D) representam as regressões (valores codificados), todas significativas ($p < 0,01$) e com altos valores de R^2 .

Tabela 2. Respostas experimentais dos testes de propriedades mecânicas e permeabilidade a vapor de água dos filmes de quitosana.

Tratamento	RT (MPa)	ER (%)	ME (MPa)	PVA (g.mm/kPa.d.m ²)
1	47,51	6,28	1462,00	15,82
2	33,03	26,97	817,95	18,10
3	55,64	5,42	1632,83	12,91
4	37,62	24,28	970,48	15,82
5	57,45	7,63	1627,67	14,11
6	28,01	34,60	734,23	19,63
7	45,97	15,63	1272,33	17,88
8	53,73	7,91	1428,00	12,22
9	52,34	8,20	1436,83	12,84
10	52,10	7,69	1379,58	12,98
11	55,53	8,03	1424,03	12,91

RT: resistência à tração; ER: elongação na ruptura; ME: módulo de elasticidade; PVA: permeabilidade a vapor de água.

$$RT = 53,32 - 9,27 G + 2,96 C - 6,01 G^2 - 2,45 C^2 - 0,89 GC \quad (A)$$

$$R^2 = 96,6\% \quad F = 28,21 (p < 0,01)$$

$$ER = 7,97 + 9,71 G - 1,81 C + 6,39 G^2 + 1,72 C^2 - 0,46 GC \quad (B)$$

$$R^2 = 99,2\% \quad F = 124,05 (p < 0,01)$$

$$ME = 1413,48 - 321,24 G + 67,94 C - 127,45 G^2 - 42,84 C^2 - 4,57 GC \quad (C)$$

$$R^2 = 99,2\% \quad F = 129,49 (p < 0,01)$$

$$PVA = 12,91 - 1,62G - 1,65C - 1,91G^2 - 0,99C^2 - 0,16GC \quad (D)$$

$$R^2 = 96,9\%$$

$$F = 31,54 \quad (p < 0,01)$$

RT: resistência à tração; ER: elongação na ruptura; ME: módulo de elasticidade; PVA: permeabilidade a vapor de água; G: concentração de glicerol; C: concentração de celulose microcristalina (CM).

As curvas de contorno (Figura 1) indicam que o aumento da concentração de CM aumentou a força (resistência à tração) e a rigidez (módulo de elasticidade) dos filmes, além de ter reduzido sua PVA; por outro lado, a CM reduziu a elongação dos filmes. Esses resultados estão em concordância com as observações feitas por Dogan e McHugh (7), exceto para PVA, a qual pareceu não ter sido significativamente afetada pela concentração de CM, segundo os resultados daquele trabalho. O glicerol, como esperado, apresentou os efeitos opostos, ou seja, melhorou a elongação, mas reduziu a força e a rigidez dos filmes, e aumentou a PVA, o que está de acordo com o observado por Caner et al. (14).

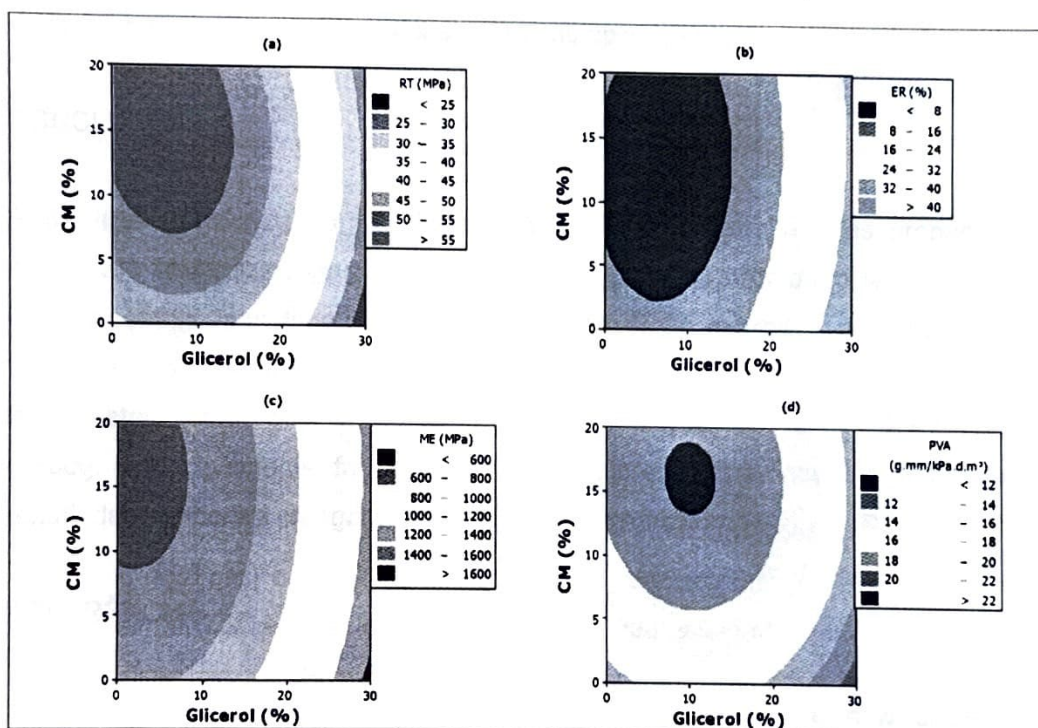


Figura 1. Propriedades mecânicas e permeabilidade a vapor de água de filmes nanocompósitos à base de quitosana.

Para definir uma região experimental "ótima", o maior empecilho foi a elongação, uma vez que as demais propriedades apresentaram uma faixa ótima (a saber, máximos valores para propriedades mecânicas e mínimos para PVA) em uma mesma região experimental. No entanto, a elongação não podia ser desconsiderada. Sendo assim, foi definido o valor mínimo aceitável de 10% para a elongação. Assim, a região ótima foi estabelecida como sendo aquela com concentrações de CM na faixa de 18-20 g/100g, e de glicerol de 17-20 g/100g. Para essa região, os valores das propriedades preditos pelos modelos foram os seguintes:

- RT: 46,33-51,39 MPa;
- ER: 10,09-14,55%;
- ME: 1241,07-1369,42 MPa;
- PVA: 12,72-13,86 g.mm/kPa.d.m²

Ainda assim, o valor de 10% representa uma baixa elongação, o que pode comprometer a utilização dos filmes em certas aplicações.

CONCLUSÕES

A celulose microcristalina foi efetiva em melhorar a barreira e as propriedades mecânicas (exceto elongação) dos filmes de quitosana. Por outro lado, o glicerol agiu no sentido de melhorar a elongação, embora tenha reduzido o desempenho dos filmes quanto às demais propriedades. Combinando-se a adição de celulose microcristalina e de glicerol nas faixas de concentrações de 18-20 g/100g e 17-20 g/100g, respectivamente, foi possível manter valores satisfatórios das propriedades estudadas, embora a elongação ainda tenha sido baixa.

REFERÊNCIAS

1. STEVENS, E.S. **Green plastics** - An introduction to the new science of biodegradable plastics. Princeton: Princeton University Press, 2002. 272 p.
2. SANDFORD, P.A. Chitosan: commercial uses and potential applications. In: SKJAK-BRAEK, S. ANTHONSEN T., AND SANDFORD P. (Ed). **Chitin and**

chitosan - Sources, chemistry, biochemistry, physical properties and applications. New York: Elsevier Applied Science, 1989.

3. SHAHIDI, F.; ARACHCHI, J.K.V.; JEON, Y. Food applications of chitin and chitosan. *Trends in Food Science and Technology*, v.10, p. 37-51, 1999.
4. PARK, S.Y.; MARSH, K.S.; RHIM, J.W. Characteristics of different molecular weight chitosan films affected by the type of organic solvents. *Journal of Food Science*, v.67, n.1, p.194-197, 2002.
5. HWANG, K.T.; KIM, J.T.; JUNG, S.T.; CHO, G.S.; PARK, H.J. Properties of chitosan-based biopolymer films with various degrees of deacetylation and molecular weights. *Journal of Applied Polymer Science*, v.89, p.3476-3484, 2003.
6. NISPEROS-CARRIEDO, M.O. Edible coatings and films based on polysaccharides. In: KROCHTA, J.M.; BALDWIN, E.A.; NISPEROS-CARRIEDO, M. (Ed.) Edible coatings and films to improve food quality. Lancaster: Technomic, 1994. p. 305-335.
7. DOGAN, N.; McHUGH, T.H. Effects of microcrystalline cellulose on functional properties of hydroxyl propyl methyl cellulose microcomposite films. *Journal of Food Science*, v. 72, n. 1, p. E16-22, 2007.
8. CHEN, Y.; CAO, X.; CHANG, P.R.; HUNEULT, M.A. Comparative study on the films of poly(vinyl alcohol)/pea starch nanocrystals and poly(vinyl alcohol)/native pea starch. *Carbohydrate Polymers*, v. 73, n. 1, p. 8-17, 2008.
9. VAIA, R.A.; WAGNER, H.D. Framework for nanocomposites. *Materials Today*, v. 7, p. 32-37, 2004.
10. LUDUEÑA, L.N.; ALVAREZ, V.A.; VASQUEZ, A. Processing and microstructure of PCL/clay nanocomposites. *Materials Science and Engineering: A*, v. 460-461, p. 121-129, 2007.
11. ASTM. *Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting*. D882-97. In: Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia: ASTM, 1997.
12. McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible film: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. *Journal of Food Science*, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.

13. ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96-80. In: *Annual book of American Standard Testing Methods*. Philadelphia: ASTM, 1989.
14. CANER, C.; VERGANO, P.J.; WILES, J.L. Chitosan film mechanical and permeation properties as affected by acid, plasticizer, and storage. *Journal of Food Science*, v. 63, n. 6, p. 1049-1053, 1998.

AGRADECIMENTOS

Ao CNPq, FINEP e ARS/Embrapa-Labex, pelo suporte financeiro.

MECHANICAL AND BARRIER PROPERTIES OF NANOCOMPOSITE FILMS FROM CHITOSAN AND MICROCRYSTALLINE CELLULOSE

ABSTRACT

The objective of this work was to evaluate mechanical and water vapor barrier properties of chitosan films as functions of the concentrations of microcrystalline cellulose (MCC, added as nanoreinforcement, 0-20%), and glycerol (plasticizer, 0-30%), according to a central composite design. The film forming solutions were elaborated from a chitosan solution (3% in 1.5% acetic acid solution). MCC and glycerol addition was followed by homogenization and vacuum degassing. The films were casted and left to dry at 24°C and 42% RH, during 24 h. Results were analyzed by response surface methodology. All models were highly significant ($p < 0.01$). Tensile strength and Young's modulus, as well as water vapor barrier, were favored by MCC addition. Although favored by glycerol, elongation at break was low (typically lower than 20%).

Keywords: edible films, food packaging, nanotechnology, nanofibers.