

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA APLICADAS EM FILMES COMESTÍVEIS DE HPMC PARA MELHORIA NAS PROPRIEDADES

Márcia Regina de Moura^{1,4*}, Roberto J. Avena-Bustillos², Tara H. McHugh², John M. Krochta³, Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁴

¹Depto. de Química - UFSCar, São Carlos/SP

²Agricultural Research Service, Western Regional Research Center, Albany, CA, USA.

³University of California, Davis, USA.

⁴Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP. *mregina@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

Alguns desafios que enfrentam a indústria de alimentos na produção de embalagens e que devem ser melhorados são: i) propriedades mecânicas das películas; ii) aspecto ambiental, utilização de materiais biodegradáveis na síntese das embalagens. O objetivo do nosso trabalho é desenvolver embalagens comestíveis de hidroxipropil metilcelulose (HPMC), contendo nanopartículas de quitosana (QS) com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas dessas embalagens. As nanopartículas sintetizadas foram obtidas a partir de QS e tripolifosfato de sódio (TPP) pelo método de gelatinização iônica. As nanopartículas foram caracterizadas através de análises de tamanho médio. Para caracterização dos filmes de HPMC foram realizadas medidas de tensão, alongação e módulo de elasticidade, além de medidas de permeabilidade do filme ao vapor de água. Esses estudos mostraram que a síntese de nanopartículas QS-TPP foi realizada com sucesso e que os filmes comestíveis, contendo nanopartículas inclusas, apresentaram aumento nas propriedades mecânicas.

Palavras-chave: nanopartículas, quitosana, filmes comestíveis, HPMC.

Introdução

Há cerca de 10 anos muitos pesquisadores de todo mundo estão focalizando suas pesquisas e desenvolvendo filmes comestíveis e embalagens para alimentos, cada vez mais sofisticadas em termos de qualidade. A nanotecnologia tem sido muito estudada na indústria de embalagens, como veículo no desenvolvimento de novas embalagens para proteção de alimentos (KROCHTA e MULDER-JOHNSTON, 1997; LEE et al., 2008; DEL NOBILE et al., 2008). A quitosana é um polímero natural derivado do processo de

desacetilação da quitina, considerado o segundo polissacarídeo mais abundante na natureza, atrás apenas da celulose (ALMENAR et al., 2009). Na agricultura está sendo bem explorada devido as características de ser um material biodegradável e atóxico. O derivado de celulose, HPMC, é um promissor material para ser aplicado em filmes para alimentos. HPMC é um polímero solúvel em água, utilizado na indústria de alimentos como agente gelificante e estabilizante. Entretanto filmes de HPMC apresentam pobres propriedades mecânicas e de barreira de água. Filmes comestíveis e para revestimentos devem ajudar a manter a qualidade

dos alimentos, apresentar adequada resistência à ruptura e à abrasão permitindo uma boa proteção do alimento sem perder qualidade por manuseio. Devem ser flexíveis para se adaptar às eventuais deformações dos alimentos, sem danos mecânicos. O objetivo do nosso trabalho é sintetizar filmes de HPMC melhorando suas propriedades mecânicas, através da incorporação de nanopartículas de quitosana em sua estrutura.

Materiais e métodos

Para a preparação de nanopartículas de quitosana (QS) e tripolifosfato de sódio (TPP), utilizou-se o método de gelatinização iônica de QS com ânion de TPP (CALVO et al., 1997). Na primeira etapa solubilizou-se a quitosana em solução de ácido acético nas concentrações de 3,0 e 4,4 mg/mL. Após esse período, a solução foi alocada em um homogenizador (Polytron PT 3000- Brinkmann). Sob agitação, as soluções de TPP com concentração de 1,2 e 2,1 mg/ mL foram adicionados sob as soluções de QS. A taxa de adição da solução de TPP foi de 1 mL/min, a zona de suspensão opalescente atribuiu-se as nanopartículas formadas. A distribuição do tamanho das partículas foi medida no equipamento Horiba LA 900, (Horiba Instruments Inc., Irvien, CA, USA), que opera pelo princípio de difração de raios laser. As medidas foram realizadas em triplicata na temperatura de 25 °C.

Para o preparo dos filmes foi empregada a técnica de "casting", que consiste no preparo de solução coloidal composta de água, HPMC com e sem nanopartículas, aplicação em um suporte, seguida de secagem. Esse procedimento está relatado no trabalho do nosso grupo (MOURA et al., 2009).

Após os filmes secos, esses foram retirados das placas e alocados em sacos plásticos. O teste mais comumente realizado para a determinação da resistência mecânica é o teste de tensão x deformação. As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas pelos testes de tração (ASTM D882-97). O equipamento utilizado para a análise foi um Instron Universal Testing Machine (Model 1122, Instron Corp., Canton, Mass., U.S.A.). Valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) foram determinados a partir do método modificado ASTM E96-92, utilizado para determinar a umidade relativa (RH) do filme, descrito na literatura por MCHUGH et al. (1993).

Resultados e discussão

A Tabela 1 apresenta a influência da concentração de quitosana e TPP no tamanho das nanopartículas. Um aumento no tamanho das partículas foi observado, com o aumento nas concentrações de quitosana e TPP. A utilização de embalagens é fortemente dependente das

propriedades mecânicas dos materiais. Tensão, alongação e módulo elástico são parâmetros que estão relacionados com as propriedades mecânicas dos filmes e suas estruturas químicas.

Tabela 1. Influência da concentração de QS e TPP no tamanho médio de nanopartículas.

Concentração de quitosana (mg/mL)	Concentração de TPP (mg/mL)	Tamanho de partícula (nm)
3,15	0,6	221 ± 2,3
2,14	0,6	110 ± 2,1
2,14	0,3	85 ± 2,5

Na Figura 1 é apresentada a dependência entre os filmes com e sem nanopartículas e a tensão de ruptura dos filmes. Os filmes de HPMC que contêm nanopartículas com tamanho menor, apresentam alto valor de tensão de ruptura. Um fator importante é que os filmes que não apresentam nanopartículas em sua composição possuem menor resistência mecânica que os demais.

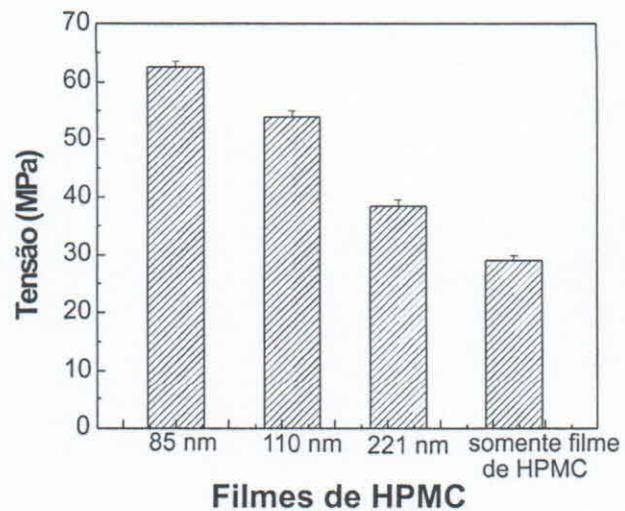


Fig. 1. Efeito da adição de nanopartículas em filmes de HPMC nas propriedades mecânicas dos filmes.

A porcentagem de alongação também sofre variação, com o decréscimo de tamanho das partículas, como apresentado na Tabela 2.

Um acréscimo nos valores de alongação do filmes aumenta a tenacidade do material. Partículas de tamanhos menores são as que apresentaram maiores porcentagens de alongação. O módulo de elasticidade não apresentou variação significativa, com a mudança nos valores de tamanho médio de partículas. Somente variou com a adição das partículas, onde é observado um pequeno acréscimo nos valores. Um acréscimo nos valores de alongação

do filmes aumenta a tenacidade do material. Partículas de tamanhos menores são as que apresentaram maiores porcentagens de alongação. O módulo de elasticidade não apresentou variação significativa, com a mudança nos valores de tamanho médio de partículas. Somente variou com a adição das partículas, onde é observado um pequeno acréscimo nos valores.

Tabela 2. Efeito do tamanho de partículas nas propriedades mecânicas dos filmes.

Filmes de HPMC sem/com nanopartículas	Módulo de Elasticidade (MPa)	Elongação (%)
(Sem Nanopartículas)	900 ± 34	8,1 ± 0,7
221	1204 ± 64	5,7 ± 1,0
110	1190 ± 93	5,2 ± 1,0
85	1264 ± 65	11,1 ± 1,0

Na Tabela 3 são apresentados os valores de WVP para filmes de HPMC e nanopartículas com diferentes tamanhos. De acordo com análises de variância, observou-se que a presença de nanopartículas de QS-TPP nos filmes, provoca um decréscimo nos valores de WVP desses filmes. Esse fato é muito importante no campo da nanotecnologia. O valor de WVP para filmes sem nanopartículas é de 0,794 g mm kPa⁻¹ h⁻¹ m⁻². O decréscimo nos valores de WVP é atribuído à formação de ligações de hidrogênio entre a quitosana e a matriz de HPMC, o que influencia na difusão do vapor de água.

Tabela 3. Efeito da presença e do tamanho de partículas na permeabilidade ao vapor de água.

Tamanho de partícula (nm)	WVP g mm kPa ⁻¹ h ⁻¹ m ⁻²
(Sem Nanopartículas)	0,794 ± 0,03
85	0,331 ± 0,06
110	0,451 ± 0,05
221	0,587 ± 0,05

A estrutura dos filmes contendo nanopartículas é mais compacta o que dificulta a difusão do vapor através do filme. Além disso, há a influência do aumento dos obstáculos encontrados pelo vapor ao atravessar a matriz do filme, ou seja, o caminho para permear se torna mais tortuoso. Nanopartículas com tamanho pequeno induzem um maior decréscimo nos valores de WVP, quando comparado com os valores calculados para

partículas maiores. Isso ocorre, porque com a adição de partículas de tamanho menor nos filmes, essas apresentam maior habilidade em ocupar os espaços vazios, os poros, do filme. O que resulta em filmes com maior potencialidade de utilização como barreira ao vapor de água. Ou seja, essas partículas menores nesse caso não têm a característica de se agregarem e sim de total dispersão na matriz.

Conclusões

Os filmes elaborados com HPMC e nanopartículas de QS-TPP apresentaram-se manuseáveis e visivelmente homogêneos. A presença de NPs melhora significativamente as propriedades de barreira (WVP) e propriedades mecânicas dos filmes. A resistência mecânica dos filmes foi preservada por um período de sete meses. A diferença de tamanho das nanopartículas também resultou em filmes com diferença nessas propriedades. As nanopartículas menores foram as que apresentaram filmes melhores (menor transferência de vapor de água através do filme e melhor propriedade mecânica). Assim, o uso de nanotecnologia pode melhorar a funcionalidade desses filmes na aplicação em alimentos que necessitam de embalagens com baixa permeabilidade de água e maior resistência.

Agradecimentos

CNPq, FIPAI, FINEP/MCT, FAPESP, EMBRAPA, USDA.

Referências

- ALMENAR, E.; HERNÁNDEZ-MUÑOZ, P.; GAVARA, R. *Journal Agricultural Food Chemistry*, Easton, v. 57, p. 974, 2009.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882 - 97. In: ASTM. *Annual Book of American Standard Testing Methods*. Philadelphia, PA, 1997.
- ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96 - 92. In: ASTM. *Annual book of ASTM standards: American society for testing and materials*. Philadelphia, PA, 1990.
- CALVO, P.; REMUNÁN-LOPEZ, C.; VILA-JATO, J. L.; ALONSO, M. J. *Journal Applied Polymer Science*, [S. l.], v. 63, p. 125, 1997.
- DEL NOBILE, M. A.; CONTE, A.; CANNARSI, M.; SINIGAGLIA, M. *Journal of Food Engineering*, [S. l.], v. 85, p. 317, 2008.
- KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. *Food Technology*, Chicago, v. 51, p. 61, 1997.
- LEE, J-W.; SON, S-M.; HONG, S.-I. *Journal of Food Engineering*, [S. l.], v. 86, p. 484, 2008.
- MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 58, p. 899, 1993.
- MOURA, M. R. de; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. *Journal of Food Engineering*, [S. l.], v. 92, p. 448, 2009.