

**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

1. 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



DESENVOLVIMENTO DE NANOCOMPÓSITOS DE POLIETILENO E POLIPROPILENO COM QUITOSANA

Renata Cristina Gandolfi^{1*}, Júlio Ximenes¹, Sérgio Campana Filho², Luiz Henrique C. Mattoso³, Mariselma Ferreira¹

¹CCNH, Universidade Federal do ABC, 09210-971, Santo André/SP renata.gandolfi@ufabc.edu.br ²IQSC, Universidade de São Paulo, 13560-970, São Carlos/SP ³Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

Projeto Componente: PC 4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

O estudo para o desenvolvimento de nanocompósitos é de suma importância devido às propriedades superiores, a multifuncionalidade, e a combinação de propriedades únicas, inatingíveis com materiais tradicionais, além da promissora viabilidade da utilização de quitosana na obtenção de nanocompósitos de polipropileno e polietileno, objetivando-se a preparação de filmes para embalagens de alimentos com propriedade antibacteriana e barreira ao O₂ e vapor d'água. As amostras de quitosana comercial (Polymar[®]) foram caracterizadas de acordo com as suas propriedades químicas, de degradação térmica, e atividade biológica e posteriormente serão incorporadas no PP e no PE por extrusão, seguindo a Patente Americana 2008/0097003 A1, 24/04/2008.

Palavras-chave: nanocompósitos, quitosana, filmes, antibactericida.

Introdução

Uma das maiores preocupações da indústria de alimentos é estender o tempo de armazenamento dos produtos. Para isso foram sintetizados diversos conservantes artificiais que são acrescentados aos alimentos de forma direta ou indireta, para melhorar o tempo de armazenamento dos mesmos. No entanto, tais aditivos, podem ser prejudiciais à saúde humana, bem como dar um peculiar sabor e aroma aos alimentos. A fim de superar estes problemas, é intensa a investigação para o desenvolvimento de filmes para embalagens com atividade antibacteriana. Atualmente, o desenvolvimento de filmes para embalagem de alimentos apresenta problemas como a afinidade com os materiais convencionais, transparência, e a forma de preparo do filme, uma vez que a solubilidade da quitosana é muito afetada pelo pH, solvente, temperatura e outros fatores (HAN, 2008). De modo geral, os

filmes poliméricos usados em embalagens devem manter a integridade do produto durante o manuseio, embalagem e transporte, sendo necessário que apresentem resistência mecânica, estabilidade a mudanças de temperatura, resistência em diferentes condições de ambiente e em situações com aplicação de força física, além da capacidade de deformação (DEBEAUFORT et al., 1998; GUILBERT, 1986). A quitosana, poli-β(1,4)-2-amino-2-deoxi-D-glicose, um polímero natural facilmente derivado da quitina, principalmente pela N-desacetilação com álcalis, tem provado ser não tóxica, biodegradável, biofuncional, biocompatível e possuir características antimicrobianas. As coberturas de quitosana possuem boas propriedades mecânicas, entre as quais se destacam elasticidade, flexibilidade e difícil rompimento (BUTLER et al., 1996). Uma das razões da característica antimicrobiana da quitosana é a presença de carga positiva do grupo amino, o qual interage com as membranas celulares

carregadas negativamente, alterando a permeabilidade da parede celular, de modo que o citoplasma escorrega para fora da célula, levando à extinção da mesma (TRIPAYHI e DUTTA, 2008). A presença de O₂ em um alimento acondicionado é um dos fatores-chave que limitam a vida útil do produto. A oxidação pode provocar alterações no sabor, cor e aroma dos produtos alimentícios, assim como destrói nutrientes e facilita o crescimento de bactérias aeróbicas, conseqüentemente, a remoção de O₂ nas embalagens é benéfica para o aumento da vida útil dos produtos acondicionados. Uma das propriedades interessantes do polímero quitosana é a capacidade de formar películas. Estudos comprovam que as películas de quitosana são excelentes barreiras ao O₂ quando comparadas com polímeros comerciais (AGULLO et al., 2004). Existem algumas limitações para a aplicação dos filmes de quitosana em embalagens, devido a sua alta sensibilidade a umidade. Uma estratégia para superar esta desvantagem é associar a quitosana com uma mistura de polímero resistente, como é o caso do polietileno (PE) e do polipropileno (PP), que quando submetidos a um tratamento apropriado de superfície, podem apresentar propriedades antimicrobianas (ELSABEE et al., 2008).

Materiais e métodos

Dois diferentes tipos de quitosanas comerciais (Polymar[®]), denominados quitosana de alta densidade (AD C) e quitosana de baixa densidade (BD C), foram testadas quanto a sua solubilidade, utilizando 2 g de quitosana em 500 mL de solução de ácido acético 1% sob agitação magnética até completa solubilização. Para purificação destas quitosanas, a solução foi posteriormente filtrada a vácuo, e o filtrado foi precipitado com NaOH 2M até pH 12 e filtrado a vácuo novamente. O precipitado foi lavado com água destilada até pH 7, e posteriormente lavado com metanol e seco em estufa (50 °C) por 24 horas, obtendo-se as amostras denominadas de quitosana de alta densidade purificada (AD P) e quitosana de baixa densidade purificada (BD P). As amostras de quitosana comerciais e purificadas, foram incineradas em mufla à temperatura de 600 °C por 4 horas, utilizando cadinhos de porcelana previamente calcinados e tarados. As análises termogravimétricas das amostras de quitosanas foram efetuadas no Thermal Analyst 2000 (TA Instruments) sob taxa de aquecimento de 10°C/min até 700 °C e atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 35 mL/min. As análises de DSC foram realizadas no DSC 2920 Modulated DSC (TA Instruments) sob taxa de aquecimento de

10°C/min até 400 °C e atmosfera dinâmica de N₂ com vazão de 35 mL/min. As amostras também foram analisadas através de medidas de difração de raios-X no Rota Flex RU200B (Rigaku), utilizando tubo de cobre de comprimento de onda de 1,54 Å, com tensão de 50 KV, corrente de 100 mA, espectro de 3° até 30°, com tempo de 2°/min e passos de 0,02°.

Foram realizadas medidas de FTIR no equipamento Nexus 470 FTIR ESP (Thermo Nicolet com o acessório Smart Multi-Bounce HATR ZnSe45°. A determinação da viscosidade intrínseca [η] da quitosana foi realizada dissolvendo-se aproximadamente 40 mg de quitosana em 25 mL de ácido acético 0,6 mol/L e 25 mL de acetato de sódio 0,4 mol/L sob agitação magnética por 24h a temperatura ambiente. A solução foi filtrada sob pressão positiva em membrana (Millipore Ø) de 0,22 µm. Uma alíquota de 15 mL de solução foi transferida para um capilar de vidro (φ= 0,45 mm) termostaticado em 25 ° ± 0,1 °C para diluição seriada. Os tempos de escoamento foram determinados em viscosímetro AVS-350 acoplado ao sistema diluidor automático AVS 20, ambos da Schott-Geräte. As amostras de quitosana foram analisadas via titulação potenciométrica para determinação do grau médio de desacetilação (%GD). Aproximadamente 100 mg de quitosana foi mantida sob agitação magnética por 24h com 25 mL de HCl 0,05 mol/L. A solução foi transferida para um balão volumétrico de 110 mL e uma alíquota de 50 mL foi transferida para o titulador automático Titronic Universal (Schott-Geräte), acoplado a um condutivímetro. A alíquota foi titulada com solução de NaOH 0,0928 mol/L, e o ponto de neutralização foi determinado potenciometricamente.

Resultados e discussão

Os testes de solubilidade mostraram que ambas as quitosanas são completamente solúveis em solução aquosa de ácido acético, resultando em uma solução homogênea e transparente. O teste de cinzas mostrou que as quitosanas comerciais e as purificadas contêm um baixo teor de cinzas (aproximadamente 2%), o qual será posteriormente analisado por absorção atômica para determinar a sua composição. As análises termogravimétricas das quitosanas comerciais apresentaram dois picos, o primeiro correspondente ao processo de desidratação da amostra (aproximadamente 80°C), e o segundo pico corresponde ao processo de decomposição (aproximadamente 300°C), enquanto as amostras purificadas apresentaram apenas o pico de decomposição (aproximadamente 300°C). As análises de DSC com fluxo de N₂ apresentam resultados similares aos observados nas análises

termogravimétricas. Na Figura 1 pode-se observar um pico endotérmico correspondente ao processo de desidratação e um pico exotérmico, correspondente ao processo de decomposição comerciais e purificadas.

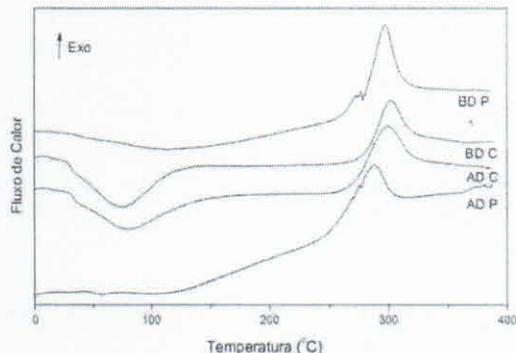


Fig. 1. Curvas DSC das amostras de quitosanas comerciais e purificadas.

As análises de difração de raio X mostram que as amostras de quitosanas purificadas são mais cristalinas que as comerciais. Em ambos os espectros de FTIR (Fig. 2) pode-se observar a banda axial de estiramento do grupo OH do anel de piranose entre 3440 a 3480 cm^{-1} ; a deformação axial de $\text{C}=\text{O}$ de amida I (entre 1660 e 1670 cm^{-1}); a deformação angular de N-H (entre 1580 e 1590 cm^{-1}); a deformação angular simétrica de CH_3 em 1380 cm^{-1} ; a deformação axial de $-\text{CN}$ de amida por volta de 1425 cm^{-1} ; a deformação axial de $-\text{CN}$ de grupos amino entre 1300 e 1380 cm^{-1} , e as bandas de estruturas polissacarídicas na região de 890-1150 cm^{-1} .

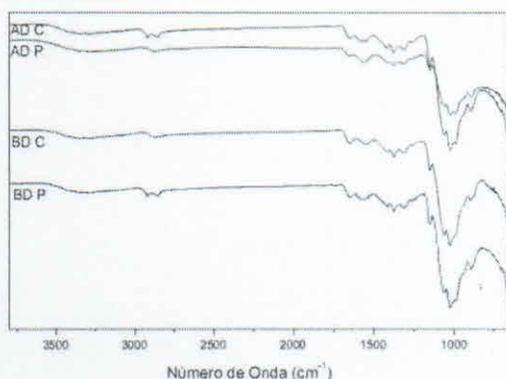


Fig. 2. Espectros de FTIR das amostras de quitosanas comerciais e purificadas. A partir dos resultados de viscosidade intrínseca obtidos através das análises de viscosimetria, foi possível obter os valores de massa molecular das amostras de quitosanas comerciais e purificadas

Tabela 1. viscosidade intrínseca, massa molecular e grau de desacetilação das quitosanas comerciais e purificadas.

Amostra	η (mL/mg)	MM (g/mol)	%GD
AD P	0,3017	54.350	95
AD C	0,3133	57.120	96
BD P	0,2524	43.000	89,5
BD C	0,2554	43.650	87,5

Conclusões

As quitosanas comerciais caracterizadas apresentaram resultados promissores para o estudo da influencia dos diferentes tipos de quitosanas nas propriedades bactericidas e mecânicas dos filmes de polipropileno e polietileno para embalagem de alimentos. O peso molecular das quitosanas é muito próximo, porém há variação no grau de desacetilação das mesmas, o que sugere uma ligeira variação no grau de solubilidade e atividade antibactericida das mesmas.

Agradecimentos

FINEP/MCT, EMBRAPA, CNPq e Quattor Petroquímica

Referências

- AGULLÓ, E.; RODRÍGUEZ M. S.; MATO, R.; TAPIA, C.; VALENZUELA, F.; PENICHE, C.; CABALLERO, Á. H.; ROMÁN, J. S.; ARGÜELLES, W.; GOYCOOLEA, F.; HIGUERA, I.; NAKAMATSU, J.; MAYORGA, A.; ABRAM, A. P. *Quitina y Quitosano: obtención, caracterización y aplicaciones*. Editora: Ana Pastor de Abram Pontificia Universidad Católica del Perú/Fondo Editorial, 2004.
- BUTLER, B. L. ; VERGANO, P. J. ; TESTIN, R. F.; BUNN, J. M.; WILES, J. L. Mechanical and barrier properties of edible chitosan films as affected by composition and storage. *Journal of Food Science*, Chicago, v. 61, n. 5, p. 953-955, 1996.
- DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. VOILLEY, A. Edible films and coating: tomorrow's packagings: a review. *Critical reviews in Food Science and nutrition*, Boca Raton, v. 38, n. 4, p. 299-313, 1998.
- ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S.; NAGY, K. S. A.; EWEIS, E. Surface modications of polypropylene films by chitosan and chitosan/pectin multilayer. *Carbohydrate Polymers*, v. 71, p. 187-195, 2008.
- GUILBERT, S. Technology and application of edible protective films. In: MATHLOUTHI, M. *Food Packaging and Preservation: Theory and practice*. London: Elsevier H. Science Publishers, 1986. p. 371-395.
- HAN, J. H. *Process for preparation of food packaging film containing chitosan*. US 2008/0097003 A1, 24 abril 2008.
- TRIPATHI, S.; MEHROTRA, G. K.; DUTTA, P. K. Chitosan based antimicrobial films for food applications, *e-Polymers*, [S. l.], n. 93, 2008.