

**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



MAXIMIZAÇÃO DO DESEMPENHO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS DE QUITOSANA E NANOCELULOSE

Henriette M. C. de Azeredo^{1*}, Luiz H. C. Mattoso², Gino Ceotto Filho³, Maximiliano L. Munford³, Tara H. McHugh⁴

¹Embrapa Agroindústria Tropical, 60511-110, Fortaleza/CE. *Ette@cnpat.embrapa.br

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

³Departamento de Física, Laboratório de Nanoscopia, Universidade Federal de Viçosa, 36570-000, Viçosa/MG;

⁴Agricultural Research Service, Western Regional Research Center, 94710, Albany, CA, USA

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

O objetivo do trabalho foi maximizar o desempenho de filmes de quitosana, em termos de propriedades mecânicas, barreira a vapor de água e temperatura de transição vítrea. O estudo foi conduzido segundo um delineamento composto central, em função das concentrações de nanofibras de nanocelulose (NFC, 0-20%) e de glicerol (0-30%). Todas as respostas (exceto a elongação na ruptura) foram favorecidas por altas concentrações de NFC e baixos teores de glicerol. As condições ótimas foram definidas como: concentração de glicerol, 18%, e de NFC, 15%.

Palavras-chave: filmes comestíveis, nanocompósitos, nanotecnologia, polissacarídeos.

Introdução

A quitosana é um biopolímero obtido por desacetilação de quitina, que forma filmes com boa barreira ao O₂ (JEON et al., 2002), que podem ser usados para embalagem de alimentos (DURANGO et al., 2006). Entretanto, os filmes são quebradiços, requerendo o uso de plastificantes, como glicerol, para torná-los mais flexíveis (SUYATMA et al., 2004). Além disso, os biopolímeros têm desempenho mais fraco que os filmes sintéticos, o que pode ser melhorado pela adição de agentes de reforço nanoestruturados (LUDUEÑA et al., 2007). Os objetivos deste estudo foram: avaliar o efeito de nanofibras de celulose (NFC) e glicerol sobre propriedades físicas de filmes de quitosana, e definir a formulação com a melhor combinação de propriedades relacionadas ao desempenho dos filmes para uso em embalagem.

Materiais e métodos

As NFC (Avicel® PH, dimensões médias: 8 nm de diâmetro e 98,1 nm de comprimento) foram fornecidas pela FMC, e a quitosana (71.3 kDa, 94% de desacetilação), pela Polymar. O experimento foi conduzido segundo um delineamento composto central (Tabela 1), com 2 variáveis: concentrações de NFC (0-20%) e glicerol (0-30%) nos filmes (p/p, em base seca). Foi preparada uma solução de quitosana a 3% com 1,5% de ácido acético. As NFC e o glicerol foram adicionados à solução, e as dispersões foram homogeneizadas (4500 rpm, 30 min) em Polytron PT 3000 (Brinkmann). As dispersões filmogênicas foram submetidas a vácuo para remoção de bolhas. Os filmes foram depositados sobre placas de vidro e deixadas a secar (16 h, 22°C, 42% UR). Amostras dos filmes foram cortadas e destacadas da superfície para as análises.

Tabela 1. Formulações dos diferentes tratamentos (valores codificados entre parênteses).

Tratamento	Glicerol (%)	NFC (%)
1	4,36 (-1)	2,91 (-1)
2	25,64 (1)	2,91 (-1)
3	4,36 (-1)	17,09 (1)
4	25,64 (1)	17,09 (1)
5	0,00 (-1,41)	10,00 (0)
6	30,00 (1,41)	10,00 (0)
7	15,00 (0)	0,00 (-1,41)
8	15,00 (0)	20,00 (1,41)
9	15,00 (0)	10,00 (0)
10	15,00 (0)	10,00 (0)
11	15,00 (0)	10,00 (0)

O método D882-97 (ASTM, 1997) foi usado para medida das propriedades mecânicas (resistência à tração - RT; alongação na ruptura - ER; módulo de elasticidade - ME), usando Instron 55R4502 (célula de carga, 100 N). O método proposto por McHUGH et al. (1993) foi usado para medida da PVA (permeabilidade a vapor de água). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida por calorimetria diferencial de varredura (30oC-200oC, taxa de aquecimento de 10oC/min).

Os modelos foram gerados pelo programa Minitab 15. Para estabelecer a região experimental ótima, a função de curvas de contorno sobrepostas foi utilizada. Definiram-se limites inferiores para as respostas a serem maximizadas (RT, ER, ME e T_g) e um limite superior para PVA (a ser minimizada). Dentro da região de intersecção dos limites, um ponto experimental foi escolhido para representar as condições ótimas, que foram usadas em um tratamento de validação, para comparação dos resultados experimentais com os preditos. Imagens de microscopia de força atômica (AFM) foram tomadas de um filme produzido sob as condições ótimas, e outro com o mesmo teor de glicerol, mas sem NFC. Utilizou-se um microscópio Ntegra (NT-MDT) em modo semi-contato, sondas de silício, cantilêveres retangulares com constante de mola de 0,4-2,7 N/m e frequência de ressonância de 62-123 Khz.

Resultados e discussão

Todas as regressões foram altamente significativas ($p < 0,01$), com bons valores de R^2 (Tabela 2).

Tabela 2. Coeficientes de regressão e índices estatísticos dos modelos.

Termo	RT	ER	ME	PVA	T_g
Constante	53,32	7,97	1413,48	12,91	131,42
[GLI]	-9,27	9,71	-321,24	1,62	-2,44
[NFC]	2,96	-1,81	67,94	-1,65	3,96
[GLI] ²	-6,01	6,39	-127,45	1,91	-
[NFC] ²	-2,45	1,72	-42,84	0,99	-
[GLI][NFC]	-0,89	-0,46	-4,57	0,16	-
R^2 (%)	96,6	99,2	99,2	96,9	94,3
F	28,21	124,05	129,49	31,54	66,03
p	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01	<0,01

As curvas de contorno (Fig. 1) indicam que as NFC aumentaram a RT e o ME dos filmes, sugerindo boa dispersão das fibras na matriz e boa adesão fibrapolímero (GARDNER et al., 2008); por outro lado, as NFC reduziram a ER. O glicerol, como esperado, teve efeitos opostos, devido à redução da cristalinidade dos filmes (BANGYEKAN et al., 2006). A PVA foi reduzida pela adição de NFC, devido ao aumento de tortuosidade do caminho a ser percorrido pelo permeante (LAGARON et al., 2004). O glicerol teve o efeito oposto, como se espera de um plastificante hidrofílico. A T_g foi aumentada pelas NFC, corroborando os resultados de Alemдар e Sain (2008), e reduzida pelo glicerol, devido ao efeito plastificante.

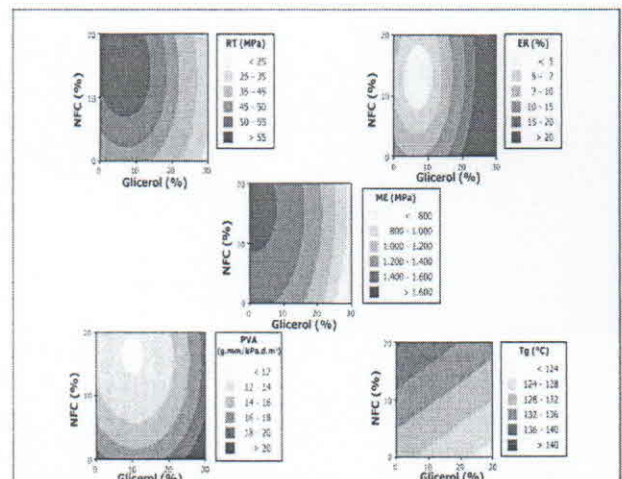


Fig. 1. Curvas de contorno referentes às respostas.

Exceto a ER, todas as propriedades foram favorecidas por teores altos de NFC e baixos de glicerol. As curvas de contorno sobrepostas (Fig. 2) foram criadas segundo os critérios: $RT \geq 50$ MPa; $ME \geq 1300$ MPa; $ER \geq 10\%$; $T_g \geq 130^\circ\text{C}$; $WVP \geq 13$ g.mm.kPa⁻¹.dia⁻¹.m⁻². As condições ótimas foram definidas como: 18% de glicerol, 15% de NFC.

O experimento de validação indicou que os valores preditos pelos modelos foram próximos aos observados experimentalmente para as condições definidas como ótimas (Tabela 3).

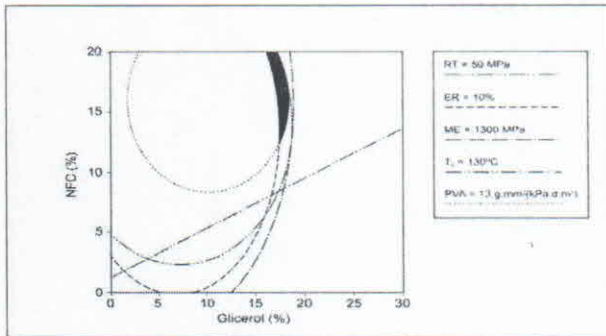


Fig. 2. Curvas de contorno sobrepostas.

Tabela 3. Propriedades físicas (preditas e observadas) de filmes obtidos sob as condições ótimas (desvios padrão entre parênteses).

Propriedades	Preditas	Observadas
RT (MPa)	50,9	52,7 (3,5)
ER (%)	10,7	10,3 (0,5)
ME (Mpa)	1338,1	1367,9 (79,4)
PVA (g mm kPa ⁻¹ dia ⁻¹ m ⁻²)	12,89	12,6 (0,6)
T _g (°C)	103,5	129,2 (6,6)

As nanofibras mostraram-se bem dispersas na matriz (Fig. 3), sem agregação significativa, e aparentemente com boa interação com a quitosana, o que explica o bom desempenho dos filmes.

Fig. 3. Topografia dos filmes por AFM (esq: filme com glicerol e NFC; dir: filme apenas com glicerol).

Conclusões

As propriedades físicas dos filmes de quitosana foram melhoradas pela adição de nanofibras de celulose. O filme obtido sob as condições otimizadas (15% de NFC e 18% de glicerol) apresentou boas propriedades, exceto por uma baixa elongação, o que limita seu uso para aplicações que requerem alta flexibilidade.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, ARS/Embrapa-Labex.

Referências

- ALEMDAR, A.; SAIN, M. Biocomposites from wheat straw nanofibers: Morphology, thermal and mechanical properties. **Composites Science and Technology**, Barking, v. 68, p. 557-65, 2008.
- ASTM. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. D882-97. In: **ASTM. Annual book of American Standard Testing Methods**. Philadelphia, 1997.
- BANGYEKAN, C.; AHT-ONG, D.; SRIKULKIT, K. Preparation and properties evaluation of chitosan-coated cassava starch films. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 63, n. 1, p. 61-71, 2006.
- DURANGO, A. M.; SOARES, N. F. F.; ANDRADE, N. J. Microbiological evaluation of an edible antimicrobial coating on minimally processed carrots. **Food Control**, Guildford, v. 17, p. 336-341, 2006.
- GARDNER, D. J.; OPORTO, G. S.; MILLS, R.; AZIZI SAMIR, M. A. S. Adhesion and surface issues in cellulose and nanocellulose. **Journal of Adhesion Science and Technology**, Utrecht, v. 22, p. 545-567, 2008.
- JEON, Y. J.; KAMIL, J. Y. V. A.; SHAHIDI, F. Chitosan as an edible invisible film for quality preservation of herring and Atlantic cod. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, Easton, v. 50, p. 5167-5178, 2002.
- LAGARON, J. M.; CATALÁ, R.; GAVARA, R. Structural characteristics defining high barrier polymeric materials. **Materials Science and Technology**, London, v. 20, p. 1-7, 2004.
- 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**, Chicago, v. 58, n. 4, p. 899-903, 1993.
- SUYATMA, N. E.; COPINET, A.; COMA, V.; TIGHZERT, L. Mechanical and barrier properties of biodegradable films made from chitosan and poly(lactic acid) blends. **Journal of Polymers and the Environment**, [D. I.], v. 12, p. 1-6, 2004.