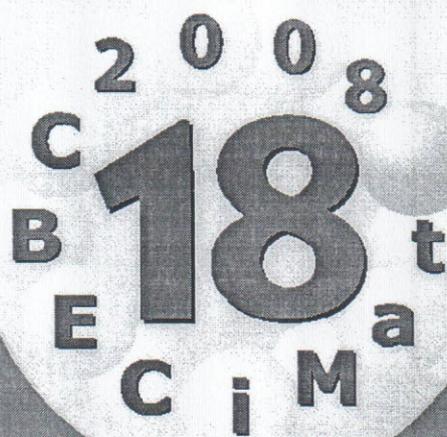


# CBE CiMat

Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais

24 a 28 de Novembro 2008 • Porto de Galinhas • PE • Brasil



## PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO MECÂNICA DE FILMES COMESTÍVEIS SINTETIZADOS A PARTIR DE HIDROXIPROPIL METILCELULOSE E NANOPARTÍCULAS

M. R. de Moura\* (1,3); F. A. Aouada (1,3); R. J. Avena-Bustillos (2);  
T. H. McHugh (2); L. H. C. Mattoso (3)

(1) Universidade Federal de São Carlos- Departamento de Química, Brasil

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

(3) Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa/CNPDI, Brasil.

\* Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos, SP - Brasil - CEP 13560-970

mregina@cnpdia.embrapa.br

### RESUMO

*O desenvolvimento de embalagens comestíveis, modificadas através de nanotecnologias, está sendo muito estudado atualmente. 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 FT-IR e tamanho médio. Para caracterização dos filmes de HPMC foram realizadas medidas de tensão, alongação e módulo de elasticidade. 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

O estudo de nanopartículas (NPs) de quitosana (QS) já é algo bem difundido no meio científico. Só que, a cada ano vem crescendo o número de descobertas inovadoras na área de nanotecnologia utilizando a quitosana<sup>(1-3)</sup>. As nanopartículas (NPs) tem sido desenvolvidas visando inúmeras aplicações tais como: aumentar a capacidade de armazenamento e processamento de dados dos computadores; criar novos mecanismos para a liberação de medicamentos mais seguros e menos prejudiciais ao paciente dos que os disponíveis hoje; criar materiais mais leves e mais resistentes do que metais e plásticos, para aplicação em construções, automóveis e aviões; e diversas outras inovações. Economia de energia, proteção ao meio ambiente, menor uso de matérias primas escassas, são possibilidades muito concretas dos desenvolvimentos em nanotecnologia que estão ocorrendo hoje<sup>(4-5)</sup>.

A cerca de 10 anos, muitos pesquisadores em todo mundo estão focalizando suas pesquisas e desenvolvendo filmes comestíveis e embalagens para alimentos, cada vez mais sofisticadas em termos de qualidade<sup>(6-8)</sup>. Com base nessas pesquisas, polissacarídeos como hidroxipropil metilcelulose (HPMC) e quitosana estão sendo largamente estudados.

A quitosana é um biopolímero obtido da desacetilação da quitina, que é o maior constituinte de exoesqueletos de crustáceos e outros animais marinhos. A abundância (baixo custo), biodegradabilidade, não toxicidade e origem natural, faz da quitosana um material bastante viável na utilização em agricultura.

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<sup>(9)</sup>. Filmes comestíveis e para revestimentos devem ajudar a manter a qualidade dos alimentos depois que a embalagem é aberta, protegendo contra mudanças de umidade, oxigênio e perda de aroma. Os filmes devem 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

### Materiais

- Quitosana; Polymar, Fortaleza-Brasil. (MW= 71,3 kDa, grau de dasacetilação 94%).
- Tripolifosfato de sódio (TPP); obtido da Aldrich (St. Louis, USA).
- Hidroxipropil metilcelulose; obtido da Dow Chemical Co. (Midland, MI, USA)

### 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.

As nanopartículas foram obtidas de acordo com o procedimento, reportado primeiramente por **Calvo et al., 1997**<sup>(10)</sup>. Na primeira etapa solubilizou-se a quitosana em solução de ácido acético nas concentrações de 3,0 e 4,4 mg/mL.

Tabela 1: Três diferentes tipos de nanopartículas QS-TPP formadas, com diferentes concentrações dos reagentes.

Concentração de Quitosana (mg/mL)	Concentração de TPP (mg/mL)
3,15	0,6
2,14	0,6
2,14	0,3

Após esse período, a solução foi alocada em um homogenizador (Polytron PT 3000- Brinkmann). Sob agitação, 28 mL de solução de TPP com concentração de 1,2 e 2,1 mg/ mL foram adicionados em 70 mL das soluções de QS (Tabela 1). A taxa de adição da solução de TPP foi de 1 mL/min, a zona de suspensão opalescente atribuiu-se as nanopartículas formadas.

#### **Caracterização nanopartículas QS-TPP**

- A distribuição do tamanho das partículas foi medida no equipamento Horiba LA 900, (Horiba Instruments Inc., Irvine, CA, USA), que opera pelo princípio de difração de raios laser. As medidas foram realizadas em triplicata na temperatura de 25 °C.

- Para análises de FT-IR as soluções de nanopartículas foram centrifugadas, congeladas em nitrogênio líquido e liofilizadas (12 horas), para só depois serem misturadas com brometo de potássio (KBr) e prensadas em alta pressão, formando pastilhas. Espectros de FT-IR foram obtidos registrando 128 varreduras de 4000 a 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2  $\text{cm}^{-1}$ , em um Perkin Elmer Spectrum, modelo Paragon 1000. As análises de FT-IR foram realizadas na quitosana pura e nas NPs com diferentes concentrações de materiais na síntese. A análise, permitirá a caracterização estrutural e composição química dos diferentes tipos de polímeros e dos materiais, elucidando os tipos de ligações químicas e os grupos funcionais presentes nos polímeros utilizados no trabalho.

#### **Preparação dos filmes**

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. As espessuras dos filmes foram ajustadas com uma barra de nível (0,5 mm) e as placas deixadas sobre uma superfície plana em temperatura ambiente por 24 horas. Após os filmes secos, esses foram retirados das placas e alocados em sacos plásticos.

## Caracterização mecânica dos filmes de HPMC contendo nanopartículas

### QS-TPP inclusas

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. Os filmes foram deixados em ambiente com 30% umidade relativa a 24 °C por 48 horas, antes dos testes de tração. Os filmes foram cortados em forma retangular nas dimensões de acordo com o método ASTM D882-97 <sup>(11)</sup>: 15 mm de largura e 100 mm de comprimento. O equipamento utilizado para a análise foi um Instron Universal Testing Machine (Model 1122, Instron Corp., Canton, Mass., U.S.A.). A propriedade mecânica dos filmes foi avaliada com base na concentração e tamanho de partículas. As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas com relação à tensão ( $\sigma$ ) e módulo de elasticidade (E) em temperatura ambiente, de acordo com o método. A velocidade de tracionamento utilizada foi de 50 mm/min.

A deformação ( $\epsilon$ ) dos filmes foi determinada pela equação abaixo:

$$\epsilon = \ln(L / L_0)$$

onde L e L<sub>0</sub> são os comprimentos de alongação do filme durante o experimento e o comprimento inicial do filme, respectivamente.

A tensão ( $\sigma$ ) foi determinada medindo-se a força necessária para rasgar o filme. Os valores de  $\sigma$  serão calculados utilizando a equação abaixo:

$$\sigma = F / S$$

onde F é o valor da força de ruptura exercida e S é a área seccional do filme.

O módulo de elasticidade (E) foi calculado a partir da inclinação inicial da curva obtida força-deformação (F vs  $\epsilon$ ). As propriedades mecânicas serão analisadas em função das concentrações de quitosana e TPP.

## RESULTADOS E DISCUSSÕES

### Tamanho médio de partículas

A Tabela 2 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. Esse fato pode ser explicado pelo aumento da insolubilidade da quitosana, com o acréscimo de massa desse polímero, o que provoca agregação da suspensão de partículas, aumentando o diâmetro médio dessas. O tamanho de partícula é dependente também da concentração de TPP. O menor tamanho de partícula obtido foi de 85 nm. Esse tamanho foi registrado para suspensões sintetizadas com a menor concentração de quitosana e TPP.

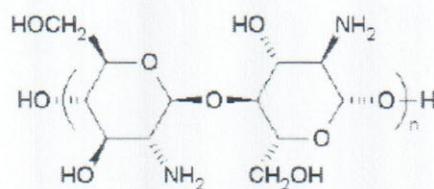
Tabela 2: Influência da concentração de QS e TPP no tamanho médio de nanopartículas

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

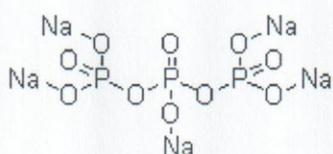
O aumento no tamanho de partículas com o aumento nas concentrações de quitosana e TPP, já é relatado na literatura <sup>(10)</sup>.

### Análises de FT-IR

As estruturas moleculares da quitosana e do TPP estão apresentadas na Fig. 1.



(a)



(b)

Figura 1: Estrutura Molecular de (a) quitosana e (b) tripolifosfato de sódio.

A formação das nanopartículas foi confirmada com o espectro de FT-IR da Fig. 2. Nas nanopartículas de QS-TPP (2c) o pico em  $3430\text{ cm}^{-1}$  indica a ligação de hidrogênio entre os materiais. O pico em  $1530\text{ cm}^{-1}$  no espectro das nanopartículas, é um indicativo da interação entre grupos  $\text{NH}_3^+$  da quitosana e grupamento fosfato do TPP. No espectro das nanopartículas o estiramento indicativo do grupo  $\text{P}=\text{O}$  aparece em  $1219\text{ cm}^{-1}$ . O aparecimento desses picos é um indicativo da formação de nanopartículas.

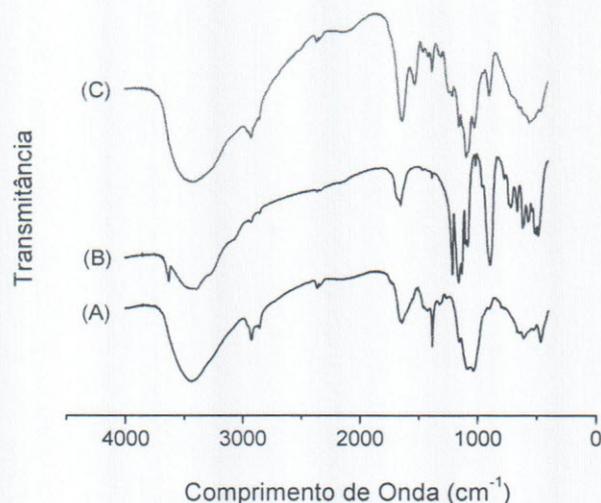


Figura 2: Espectro de infravermelho: (A) quitosana; (B) TPP; (C) nanopartículas QS-TPP (110 nm).

### **Análise de propriedades mecânicas**

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.

Na Figura 3 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 outros. Comprovando assim, melhora nas propriedades dos filmes de HPMC com a adição de nanopartículas.

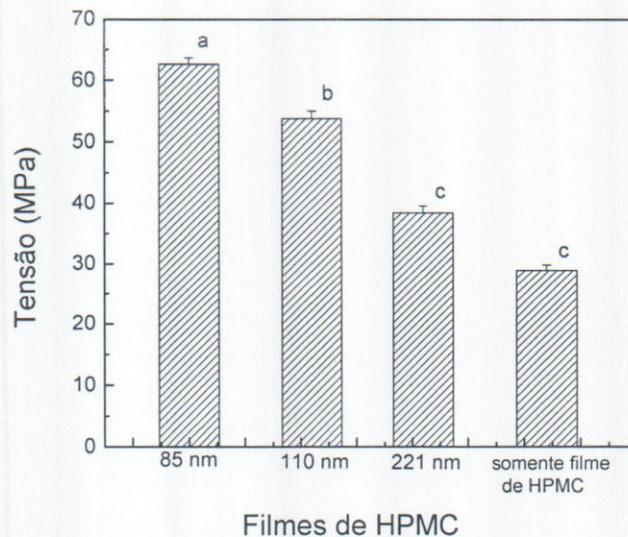


Figura 3: Efeito da adição de nanopartículas em filmes de HPMC nas propriedades mecânicas dos filmes. As colunas indicam o valor médio e as barras os desvios padrões. As diferentes letras no alto das colunas indicam diferença significativa de  $P < 0,05$ .

A porcentagem de alongação também sofre variação, com o decréscimo de tamanho das partículas, como apresentado na Tabela 3. 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.

A adição de nanopartículas melhora as propriedades dos filmes. O tamanho das partículas é importante na maioria das propriedades mecânicas dos filmes.

Tabela 3: Efeito do Tamanho de partículas nas propriedades mecânicas dos filmes com diferentes tamanhos de partículas.

Filmes de HPMC sem/com nanopartículas	Módulo de elasticidade (MPa)	Elongação (%)
(sem nanopartículas)	900 ± 34 <sup>a</sup>	8,1 ± 0,7 <sup>b</sup>
221	1204 ± 64 <sup>b</sup>	5,7 ± 1,0 <sup>a</sup>
110	1190 ± 93 <sup>b</sup>	5,2 ± 1,0 <sup>a</sup>
85	1264 ± 65 <sup>b</sup>	11,1 ± 1,0 <sup>c</sup>

\* Diferentes letras nas colunas indicam diferença significativa P < 0,05.

## CONCLUSÕES

A síntese de nanopartículas foi realizada com sucesso, como demonstrada por análises de FT-IR. A variação na concentração de QS e TPP na síntese das nanopartículas, resulta em nanopartículas com diferentes tamanhos. O estudo sugere que filmes de HPMC com nanopartículas inclusas, oferecem grande potencial para serem aplicados em alimentos no futuro. A adição de nanopartículas foi efetiva para melhorar as propriedades mecânicas dos filmes de HPMC. A adição de nanopartículas aumenta os valores de tensão, de 30 MPa (filme de HPMC sem nanopartículas) para 62 MPa (filme de HPMC com nanopartículas de 85 nm). Por fim, com o auxílio da nanotecnologia esse trabalho auxilia no início dos estudos que podem buscar a melhoria de qualidade de vários tipos de filmes que já estão sendo utilizados ou não pela indústria.

## REFERÊNCIAS

1. ANAL, A. K.; TOBIASSEN, A.; FLANAGAN, J.; SINGH, H. Preparation and characterization of nanoparticles formed by chitosan-caseinate interactions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v.64, n.1, p.104-110, 2008.

2. MOURA, M. R. DE; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid. *Journal of Colloid and Interface Science*, v.321, n.2, p.477-483, 2008.
3. GRENHA, A.; REMUÑÁN-LÓPEZ, C.; CARVALHO, E. L.S.; SEIJO, B. Microspheres containing lipid/chitosan nanoparticles complexes for pulmonary delivery of therapeutic proteins. *European Journal of Pharmaceutics and Biopharmaceutics*, v.69, n.1, p.83-93, 2008.
4. MUELLER, N. C.; NOWACK, B. Exposure Modeling of Engineered Nanoparticles in the Environment. *Environment Science Technology*, v.42, n.12, p.4447-4453, 2008.
5. CARRETTI, E.; GIORGI, R.; BERTI, D.; BAGLIONI, P. Oil-in-Water Nanocontainers as Low Environmental Impact Cleaning Tools for Works of Art: Two Case Studies. *Langmuir*, v.23, n.11, p. 6396-6403, 2007.
6. KROCHTA, J. M.; MULDER-JOHNSTON, C. Edible and biodegradable polymer films: challenges and opportunities. *Food Technology*, v.51, p.61-74, 1997.
7. CONCETTA, V. L. G.; LOREDANA, M.; RING, S. Extraction and Characterization of Foeniculum vulgare Pectins and Their Use for Preparing Biopolymer Films in the Presence of Phaseolin Protein. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, v.55, p.1237-1240, 2007.
8. DEL NOBILE, M. A.; CONTE, A.; CANNARSI, M.; SINIGAGLIA, M. Use of biodegradable films for prolonging the shelf life of minimally processed lettuce. *Journal of Food Engineering*, v. 85, n.3, p. 317-325, 2008.
9. PÉREZ, O. E.; SÁNCHEZ, C. C.; PILOSOF, A .M. R.; PATINO, J. M. R. Dynamics of adsorption of hydroxypropyl methylcellulose at the air–water interface. *Food Hydrocolloids*, v. 22, p. 387-402, 2008.
10. CALVO, P.; REMUNÁN-LÓPEZ, C.; VILA-JATO, J. L.; ALONSO, M. J. Novel Hydrophilic Chitosan–Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers. *Journal Applied Polymer Science*, v. 63, n.1, p. 125–132, 1997.
11. ASTM - Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (1997). D882-97. In Annual book of American Standard Testing Methods. PA: ASTM.

## AGRADECIMENTOS

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

## **PREPARATION AND MECHANICAL CHARACTERIZATION OF EDIBLES FILMS FROM HYDROXYPROPYL METHYLCELLULOSE AND NANOPARTICLES**

### ABSTRACT

In this work chitosan/tripolyphosphate nanoparticles were prepared and incorporated in hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) films. FT-IR analyses of the nanoparticles, particle sizes and mechanical properties results were analyzed. Incorporation of chitosan nanoparticles in the films improves their mechanical properties. The chitosan nanoparticles tend to occupy the empty spaces in the pores of the HPMC matrix, increasing the collapse of the pores and thereby improving film tensile properties. This study demonstrates that using chitosan/tripolyphosphate nanoparticles improves physical properties of HPMC films. HPMC films with chitosan-TPP could then be a promising material for food packaging applications to extend the shelf life of foods and produce.

Key-words: nanoparticles, chitosan, edible films, HPMC.