



Avaliação da influência da utilização do ácido láctico na produção de filmes de quitosana

Julia M. Frick ¹, Claudia L. Luchese ², Liliane D. Pollo ³, Isabel C. Tessaro ⁴

¹ UFRGS (juliamfrick@gmail.com) ² UFRGS (claudialuchese@yahoo.com.br)

³ UFRGS (liliane.pollo@ufrgs.br) ⁴ UFRGS (isabel@enq.ufrgs.br)

Resumo

A quitosana é um biopolímero que vem despertando grande interesse atualmente devido às suas características antimicrobiana e biodegradável. É um polímero natural, solúvel em meio aquoso levemente ácido, permitindo a sua utilização em diversas aplicações, inclusive na formação de filmes, o que a torna atrativa para a indústria de embalagens. O objetivo deste trabalho foi produzir filmes de quitosana utilizando como solvente o ácido láctico para avaliar as suas características na aplicação como embalagem para alimentos. Os filmes foram produzidos por *casting*, com gramatura de $0,3 \text{ g.cm}^{-2}$, secos em estufa com circulação de ar forçada à 35°C e caracterizados de acordo com a espessura, permeabilidade ao vapor de água e propriedades mecânicas. Para fins de comparação, a caracterização de um filme comercial à base de poli(cloreto de vinila) (PVC) também foi realizada. Com base nos resultados foi possível verificar que os filmes de quitosana apresentaram menor permeância ao vapor de água ($1,4 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{KPa}^{-1}$), maior percentual de deformação, em torno de 220 %, e menor rigidez (0,8 MPa) em comparação ao filme comercial, o qual apresentou $3,8 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{KPa}^{-1}$ de permeância, 45 % de deformação e Módulo de Young de 65 MPa.

Palavras-chave: Biodegradabilidade. Embalagem. Permeabilidade ao vapor de água. Propriedades mecânicas.

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Evaluation the influence of the use of lactic acid in the production of chitosan film

Abstract

Chitosan is a biopolymer that is attracting great interest due to its antimicrobial and biodegradable characteristics. This natural polymer is soluble in an acid aqueous medium, allowing its use in various applications, especially in the formation of films, which makes it interesting for the food packaging industry. So, the aim of this work was to produce chitosan films using lactic acid as solvent to evaluate its application as food packaging. The films were produced by casting (0.3 g.cm^{-2}) technique, dried in an oven with forced air circulation at 35°C and characterized by thickness, water vapor permeability and mechanical properties. For comparison purposes, a commercial film based on poly(vinyl chloride) (PVC) was also characterized. Based on the results, it was observed that the chitosan films had a lower water vapor permeance ($1.4 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{KPa}^{-1}$), a higher percentage of deformation (220%), but lower stiffness (0.8 MPa) compared to the commercial PVC film that presented $3.8 \text{ g.h}^{-1} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{KPa}^{-1}$ of permeance, 45 % of deformation and Young's Modulus of 65 MPa.

Keywords: Biodegradability. Packaging. Water Vapor Permeability. Mechanical properties

Theme Area: Environmental technologies.



1 Introdução

Nos últimos anos, houve um crescente interesse no desenvolvimento de filmes e embalagens biodegradáveis principalmente devido à preocupação com a disposição final de materiais plásticos sintéticos convencionais, derivados do petróleo, os quais demandam um longo tempo para sua decomposição, sobrecarregando os aterros sanitários. Além de serem ambientalmente mais corretos devido à sua capacidade de biodegradação quando submetidos a condições adequadas após seu descarte, os filmes biodegradáveis podem estender o tempo de vida de prateleira quando utilizados como embalagens para alimentos, melhorando assim a qualidade desses produtos (Xu et. al., 2005; Leceta et. al., 2013). Dentre os polímeros naturais biodegradáveis, a quitosana tem recebido considerável atenção devido às suas propriedades como biocompatibilidade, características antimicrobianas e capacidade de deformação de filme (Chen et. al., 2015).

A quitosana é um biopolímero obtido a partir da desacetilação da quitina, segundo polímero natural mais abundante encontrado na natureza, presente no exoesqueleto de crustáceos, perdendo somente para a celulose. A quitosana é solúvel em meio aquoso ácido o que permite a sua utilização em diversas aplicações como solução, fibras, formação de géis e de filmes, para a indústria de alimentos, cosméticos, biomedicina, aplicações farmacêuticas, entre outras. Atualmente, para a fabricação de filmes de quitosana o solvente mais comumente empregado tem sido o ácido acético, no entanto, sabe-se que, dependendo do solvente utilizado, os filmes podem apresentar características diferentes (Chen et. al., 2007; Velásquez-Cock et. al., 2014).

A escolha do solvente apropriado é necessária a fim de conferir a funcionalidade desejada. Ainda, a concentração de polímero utilizada, a temperatura e o pH também influenciam e devem ser avaliados (Van den Broek et. al., 2015). Devido às interações entre a quitosana e os diferentes ácidos utilizados para sua solubilização, as propriedades dos filmes são afetadas, incluindo a permeabilidade ao vapor de água, permeabilidade ao oxigênio e as propriedades mecânicas (Chen et al., 2009).

O ácido láctico (ácido 2-hidroxipropanóico) é um ácido orgânico amplamente encontrado na natureza e largamente utilizado na indústria de alimentos, têxtil, cosmética e farmacêutica. O seu comportamento químico é determinado pelas suas propriedades físico-químicas, como caráter ácido em meio aquoso e reatividade bifuncional associada com a presença de um grupo carboxila e um grupo hidroxila, o que lhe confere grande versatilidade de reação (Martinez et. al., 2013).

Assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar as características dos filmes de quitosana utilizando como solvente o ácido láctico a fim de testar sua utilização como embalagem para alimentos. Para fins de comparação utilizou-se o filme comercial à base de poli(cloreto de polivinila) (PVC).

2 Materiais e Métodos

2.1. Preparo dos filmes

Para a fabricação dos filmes foi utilizada quitosana comercial obtida da casca de caranguejo, de alta viscosidade, da Sigma-Aldrich (grau de desacetilação superior a 75 %) e ácido láctico P.A. (85 %) da marca Synth.

A solução filmogênica foi preparada utilizando-se 0,5 g de quitosana e 200 mL de solução 1 % (v/v) de ácido láctico, e deixada sob agitação por 24 horas para completa solubilização. Os filmes foram produzidos por *casting*, com gramatura $0,3 \text{ g.cm}^{-2}$. A secagem foi realizada em estufa com circulação de ar forçada na temperatura de 35 °C por 24 h. Após, os filmes foram armazenados em dessecador até a realização das análises.



2.2. Caracterização dos filmes

2.2.1. Análise de espessura

A análise de espessura foi realizada utilizando um micrômetro digital marca Mitutoyo (Japão), tomando-se 6 pontos aleatórios em cada amostra.

2.2.2. Análise de permeabilidade ao vapor de água

A análise de permeabilidade ao vapor de água foi realizada conforme as normas da ASTM (E96-00). Para tanto, amostras de filmes foram sobrepostas em células de permeação de alumínio preenchidas com sílica (UR = 0%). Para promover a diferença de pressão de vapor de água, as células de permeação foram colocadas em uma câmara de vidro contendo solução saturada de cloreto de sódio - NaCl (UR = 60 % na T = 25 °C). Após um período de 48 h, as cápsulas de permeação foram novamente pesadas (Shimadzu ATY224, São Paulo, Brasil) para avaliar o ganho de massa. A permeabilidade ao vapor de água (PVA) dos filmes foi determinada em triplicata usando a Equação (1):

$$PVA = \frac{w}{tA} \frac{e}{\Delta p} \quad (1)$$

sendo w a massa de água que permeou através do filme (g); e representa a espessura dos filmes (mm); A é a área de permeação (m^2); t representa o tempo de permeação (h); Δp é a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme (kPa).

2.2.3. Análise de propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes foram avaliadas usando um equipamento analisador de textura modulado TA.XT Plus da marca Extralab, de acordo com a ASTM (*American Society for Testing and Materials*) método D882-12 (ASTM, 2012), que se aplica à determinação das propriedades de tração de filmes com espessura inferior a 1 mm. Para tanto, os filmes foram recortados (70 mm de comprimento e 25 mm de largura) e colocados no equipamento com separação inicial das garras de 50 mm e velocidade de operação de $0,8 \text{ mm s}^{-1}$. Os dados fornecidos pelo equipamento correspondem às curvas de tensão versus deformação, utilizadas para as medidas das propriedades mecânicas, como a resistência máxima à ruptura [TS; MPa], a elongação máxima de ruptura [E; %] e o módulo de Young ou módulo de elasticidade [MY; MPa]. A deformação é o alongamento relativo da amostra analisada em relação ao seu comprimento inicial. O módulo de elasticidade expressa à relação entre a resistência à tração e à deformação na região elástica do filme (coeficiente angular da reta), sendo, portanto, um indicador de rigidez do filme.

3 Resultados

Os resultados para a análise de espessura estão apresentados na Tabela 1. Pode-se observar que os filmes de quitosana ($42 \pm 7 \mu\text{m}$) produzidos apresentaram maior espessura em comparação com o filme comercial à base de PVC ($8,0 \pm 0,5 \mu\text{m}$). A espessura é um resultado importante e influencia também nas análises de permeabilidade ao vapor de água e nas propriedades mecânicas. Estes resultados estão apresentados nas Tabelas 2 e 3, respectivamente.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

Tabela 1 – Análise de espessura do filme de quitosana e do filme comercial à base de PVC.

Filmes	Espessura (μm)
Quitosana	42 ± 7
Comercial - PVC	8,0 ± 0,5

Na Tabela 2 estão apresentados os resultados comparativos entre a análise de permeabilidade ao vapor de água do filme de quitosana produzido e do filme comercial à base de PVC atualmente comercializado. Pode-se perceber que os valores de permeabilidade ao vapor de água para os filmes de quitosana foram superiores, atingindo um valor de $0,058 \text{ g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$, no entanto, os valores encontrados são da mesma ordem de grandeza do que os valores encontrados para os filmes comerciais à base de PVC.

Conforme apresentado na Equação (1), para o cálculo da permeabilidade ao vapor de água considera-se o valor da espessura dos filmes, desta forma, mantendo-se os outros parâmetros constantes, um aumento da espessura do filme, resultará em maiores valores de PVA. Como os valores das espessuras para o filme comercial e o de quitosana são muito diferentes, conforme apresentado anteriormente, fez-se o cálculo da permeância, que não leva em consideração o valor da espessura. A permeância é calculada usando a quantidade de vapor de água transferida, o tempo e a área de permeação e a diferença de pressão de vapor de água entre os dois lados do filme. Esta consideração foi realizada de modo a possibilitar uma comparação mais justa para a análise de permeabilidade ao vapor de água. De acordo com os resultados, é possível verificar que o filme de quitosana apresentou uma permeância ($1,4 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$) inferior quando comparado ao filme comercial à base de PVC ($3,8 \text{ g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$). Este resultado demonstra que, no caso de utilizar uma tecnologia de produção de filmes que possibilite a obtenção de menores valores de espessura para os filmes de quitosana, este apresentaria um resultado inferior para a análise de PVA em relação ao filme comercial de PVC.

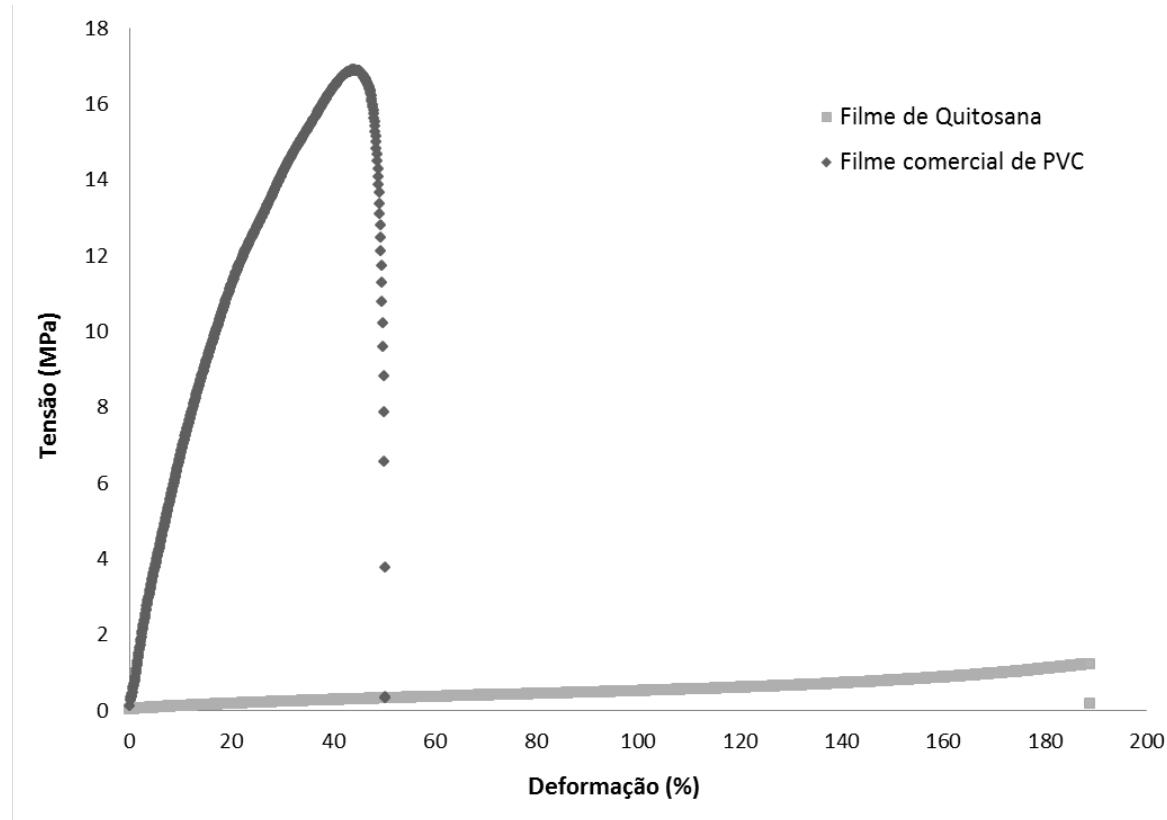
Tabela 2 – Permeabilidade ao vapor de água e permeância dos filmes de quitosana e comercial.

Filmes	Permeabilidade ao vapor de água ($\text{g.mm.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$)	Permeância ($\text{g.h}^{-1}.\text{m}^{-2}.\text{KPa}^{-1}$)
Quitosana	$0,058 \pm 0,007$	$1,4 \pm 0,2$
Comercial – PVC	$0,030 \pm 0,003$	$3,8 \pm 0,3$

Na Figura 1 estão apresentados os gráficos de tensão *versus* deformação referente à análise de propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e do filme comercial de PVC. Para facilitar a comparação dos resultados, estes foram sintetizados e estão apresentados na Tabela 3.



Figura 1 – Análise de propriedades mecânicas: ensaio tensão-deformação para o filme de quitosana (■) e o filme comercial de PVC (◆).



Nota-se pela Figura 1 que os filmes apresentam comportamentos mecânicos distintos, sendo que o filme de quitosana é bastante deformável, chegando a um percentual de deformação em torno de 200 %, enquanto o filme comercial atingiu valores de deformação inferiores a 50 %. Velásquez-Cock et. al. (2014) compararam filmes de quitosana utilizando ácido acético e ácido láctico como solventes e encontraram valores superiores a 80 % para o percentual de deformação do filme produzido com o ácido láctico. Moura et. al. (2013) também avaliou a utilização destes dois solventes na produção de filmes de quitosana, encontrando um valor de 55 % para o percentual de deformação utilizando o ácido láctico.

Tabela 3 – Resultados das propriedades mecânicas dos filmes de quitosana e comercial à base de PVC.

	Filme Quitosana	Filme Comercial - PVC
Tensão de Ruptura [MPa]	$1,6 \pm 0,4$	$17,1 \pm 0,8$
Deformação (%)	223 ± 35	45 ± 6
Módulo de Young [MPa]	$0,81 \pm 0,07$	65 ± 6

Analizando os dados apresentados na Tabela 3, pode-se verificar que a tensão de ruptura do filme de PVC (17 MPa) foi superior à encontrada para os filmes de quitosana, o que indica que o filme comercial possui maior resistência à ruptura. Ainda, o filme de quitosana apresentou um menor Módulo de Young, ou módulo de elasticidade, o que indica uma menor rigidez. Estes resultados são comparáveis aos obtidos por Velásquez-Cock et. al. (2014), os quais obtiveram valores inferiores a 2,5 MPa para o Módulo de Young e próximos de 1,0 MPa para a tensão de ruptura dos filmes de quitosana utilizando o ácido láctico como



solvente. Estes resultados podem ser explicados pela característica plastificante do ácido láctico, tendo como consequência filmes com menor módulo de elasticidade, menor resistência à tração e maior deformação (Khan et. al., 2000).

4 Conclusão

A partir dos resultados apresentados pode-se dizer que foi possível a obtenção de filmes a partir da quitosana. A utilização do ácido láctico como solvente para o desenvolvimento de filmes confere características plastificantes aos filmes produzidos, o que foi comprovado pela análise de propriedades mecânicas.

Em comparação ao filme comercial de PVC, os filmes de quitosana apresentaram uma maior espessura e permeabilidade ao vapor de água, no entanto, apresentaram menores valores de permeância. Nos ensaios de propriedades mecânicas percebe-se que os filmes de quitosana apresentaram maior deformação, porém menor rigidez.

Cabe salientar que mesmo apresentando propriedades mecânicas distintas dos filmes comerciais, o filme de quitosana desenvolvido apresenta características e aparência desejáveis para utilização em embalagens. Além disso, ressalta-se que o desenvolvimento de novas tecnologias utilizando quitosana desperta grande interesse, principalmente, pelo fato de ser um polímero natural e biodegradável.

Referências

- ASTM - American Society for Testing and Materials - D882-12 (2012); Annual Book of ASTM Standards, ASTM: Philadelphia.
- ASTM - American Society for Testing and Materials - E96-00 (2000); Annual Book of ASTM Standards, ASTM: Philadelphia.
- CHEN, F., GÄLLSTEDT, M., OLSSON, R.T., GEDDE, U. W., HEDENQVIST, M.S. “Unusual effects of monocarboxylic acids on the structure and on the transport and mechanical properties of chitosan films”. **Carbohydrate Polymers**, v. 132, 2015, pg. 419-429.
- CHEN, J.H., LIU, Q.L., ZHANG, X.W., ZHANG, Q.G. “Pervaporation and characterization of chitosan membranes cross-linked by 3-aminopropyltriethoxysilane”. **Journal of Membrane Science**, v. 292, 2007, pg. 125–132.
- CHEN, R.H., CHEN, W.Y., WANG, S.T., HSU, C.H., TSAI, M.L. “Changes in the Mark-Houwink hydrodynamic volume of chitosan molecules in solutions of different organic acids, at different temperatures and ionic strengths”. **Carbohydrate Polymers**, v. 78, 2009, pg. 902–907.
- KHAN, T.A., PEH, K.K., CH'NG, H.S. “Mechanical, bioadhesive strength and biological evaluations of chitosan films for wound dressing”. **Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 3, 2000, pg. 303-311.
- LECETA, I., GUERRERO, P., IBARBURU, I., DUEÑAS, M.T., CABA, K. “Characterization and antimicrobial analysis of chitosan-based films”. **Journal of Food Engineering**, v. 116, 2013, pg. 889-899.



5º Congresso Internacional de Tecnologias para o Meio Ambiente

Bento Gonçalves – RS, Brasil, 5 a 7 de Abril de 2016

MARTINEZ, F.A.C., BALCIUNAS, E.M., SALGADO, J.M., GONZÁLEZ, J.M.D., CONVERTI, A., OLIVEIRA, R.P.S. *“Lactic acid properties, applications and production: A review”*. **Trends in Food Science & Technology**, v. 30, 2013, pg. 70-83.

MOURA, J.M., RODRIGUES, D.A.S., FARIAS, B.S., DIAS, J.S., MOURA, C.M., PINTO, L.A.A. 2013. Avaliação de filmes de quitosana produzidos com diferentes solventes. **IN: 6º ENCONTRO NACIONAL DE TECNOLOGIA QUÍMICA**, 28 a 30 de agosto de 2013, Maceió/Alagoas - Brasil.

VAN DEN BROEK, L.A.M., KNOOP, R.J.I., KAPPEN, F.H.J., BOERIU, C.G. *“Chitosan films and blends for packaging material”*. **Carbohydrate Polymers**, v. 116, 2015, pg. 237–242.

VELÁSQUEZ-COCK, J., RAMÍREZ, E., BETANCOURT, S., PUTAUX, J.L., OSORIO, M., CASTRO, C., GAÑÁN, P., ZULUAGA, R. *“Influence of the acid type in the production of chitosan films reinforced with bacterial nanocellulose”*. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, 2014, pg. 208–213.

XU, Y.X., KIM, K.M., HANNA, M.A., NAG, D. *“Chitosan–starch composite film: preparation and characterization”*. **Industrial Crops and Products**, v. 21, 2005, pg. 185–192.