



Desenvolvimento de embalagens biodegradáveis de quitosana e avaliação do efeito da reticulação e do tratamento alcalino em suas propriedades

**Julia M. F. Pavoni¹, Renata de C. T. Bertotto¹, Alan Ambrosi¹,
Liliane D. Pollo¹, Isabel C. Tessaro¹**

¹Laboratório de desenvolvimento e tecnologia de embalagens e membranas
(LATEM)/Departamento de Engenharia Química - UFRGS
(juliamfrick@gmail.com)

Resumo

A produção de filmes e embalagens a partir de polímeros naturais e biodegradáveis é de grande importância para um desenvolvimento sustentável. Filmes a base de quitosana apresentam características atrativas para a indústria de embalagens e alimentos, uma vez que são biodegradáveis, atóxicos e também possuem propriedades antimicrobianas. Entretanto, modificações químicas como a reticulação e o tratamento alcalino alteram as propriedades dos filmes. Sendo assim, o objetivo deste trabalho é produzir filmes de quitosana e avaliar as suas propriedades quando reticulados com glutaraldeído e/ou tratados com solução de NaOH. Os filmes foram produzidos por *casting* e caracterizados de acordo com a espessura, propriedades mecânicas, permeabilidade ao vapor de água e biodegradabilidade. Foi possível verificar que os filmes de quitosana tratados com NaOH apresentaram maior rigidez, fragilidade e maior permeância ao vapor de água quando comparados aos filmes reticulados. Para os filmes reticulados e tratados com a solução alcalina, os efeitos foram intensificados, apresentando rigidez ainda maior e menor percentual de elongação. O teste de biodegradabilidade mostrou que ambos os tratamentos não influenciaram na característica biodegradável dos filmes.

Palavras-chave: quitosana, embalagem, biodegradável

Área Temática: Tecnologias Ambientais

Development of biodegradable chitosan packaging and evaluation of the effect of crosslinking and alkaline treatment in its properties

Abstract

Films and packaging fabrication from natural and biodegradable polymers is important for the sustainable development. Chitosan films are attractive to the packaging industry, once present biodegradable characteristics, are non-toxic and have antimicrobial properties. However, chemical modifications and alkaline treatment influence in films properties. So, the objective of this work was to produce chitosan films using acetic acid as a solvent and comparing its properties when crosslinked with glutaraldehyde and/or post-treated with NaOH. The films were produced by casting and characterized according to thickness, mechanical properties, water vapor permeability and biodegradability. Based on the results it was possible to verify that chitosan films treated with NaOH presented higher stiffness and fragility, and higher water vapor permeability. Also, could be observed that the crosslinking and alkaline treatment had their effect overlapped. Biodegradation test showed that the treatments did not influence in degradability of chitosan films.

Key words: chitosan, packaging, biodegradability

Theme Area: Environmental Technology



1 Introdução

Com o crescimento populacional acelerado, tem-se como consequência um aumento na produção de resíduos sólidos, gerando grande impacto ambiental relacionado ao uso de embalagens. As embalagens mais utilizadas são de materiais poliméricos de origem fóssil, as quais apresentam baixo custo e boas características funcionais, mas longos períodos de degradação (MALATHI; SANTHOSH; UDAYKUMAR, 2014).

Neste contexto, observa-se a importância do desenvolvimento de filmes e embalagens a partir de fontes naturais. Além de ambientalmente mais corretos, devido à sua capacidade de biodegradação quando submetidos a condições adequadas após seu descarte, os filmes de quitosana podem estender o tempo de vida de prateleira quando utilizados como embalagens ativas para alimentos, melhorando assim a qualidade desses produtos (LECETA et al., 2013; XU et al., 2005).

Dentre os polímeros naturais, a quitosana destaca-se por ser biodegradável, atóxica e com propriedades antimicrobianas. A quitosana é obtida através da desacetilação da quitina, o segundo polímero natural mais abundante encontrado na natureza, que está presente no exoesqueleto de crustáceos, como o caranguejo e o camarão (PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009; SENCADAS et al., 2012); sendo considerada um resíduo da indústria pesqueira. É solúvel em meio aquoso ácido, o que permite a sua utilização em diversas aplicações, com grande potencial para a indústria de alimentos. Atualmente, na fabricação de filmes de quitosana o solvente mais comumente empregado é o ácido acético (CHEN et al., 2007; VELÁSQUEZ-COCK et al., 2014).

A versatilidade da quitosana está relacionada com a presença dos grupamentos amino em sua estrutura, possibilitando diferentes modificações com o objetivo de melhorar suas propriedades. A modificação química por reticulação é uma das mais empregadas, sendo o glutaraldeído o agente reticulante mais utilizado (GONSALVES et al., 2011; MOURYA; INAMDAR, 2008). Estas modificações têm por objetivo melhorar a resistência química e térmica do polímero, como também a rigidez, a permeabilidade e a sua afinidade pela água (BEPPU et al., 2007; GONSALVES et al., 2011; POON; WILSON; HEADLEY, 2014; ZHANG et al., 2010).

O tratamento alcalino também é uma alternativa de modificação para os filmes de quitosana, melhorando suas propriedades sem a necessidade de utilizar um agente reticulante. Takara, Marchese & Ochoa (2015) verificaram que o tratamento de filmes de quitosana com NaOH resultou em estruturas mais compactas, com menor percentual de inchamento e maior rigidez.

Neste contexto, o presente trabalho tem como objetivo o desenvolvimento e a caracterização de filmes de quitosana reticulados e/ou tratados com NaOH, comparando a influência destas modificações nas suas propriedades, como também na biodegradabilidade dos filmes.

2 Materiais e métodos

2.1. Preparo dos filmes

Para a fabricação dos filmes foi utilizada quitosana comercial de alta viscosidade, obtida da casca de caranguejo, da Sigma-Aldrich (grau de desacetilação superior a 75%) e ácido acético glacial P.A (Vetec). Como agente reticulante foi utilizado glutaraldeído P.S 25% em água (Vetec) e hidróxido de sódio 97,5% P.A. (Fmaia) para as soluções de neutralização.

A solução filmogênica foi preparada com 0,5 g de quitosana e 100 mL de solução 1% (v/v) de ácido acético e deixada sob agitação por 24 horas até completa solubilização. Para os filmes reticulados, após a solubilização foi adicionado 5% (m/m_{quitosana}) de



glutaraldeído à solução de quitosana, sob rápida agitação, durante 15 minutos. Os filmes foram produzidos por *casting*, com gramatura de $0,33 \text{ g.cm}^{-2}$. A secagem foi realizada em estufa com circulação de ar forçada na temperatura de 35°C por 24 h. O tratamento alcalino consistiu em imergir os filmes em solução 0,05 M de NaOH durante 15 minutos. Após, os filmes foram lavados com água destilada e colocados novamente para secagem.

Os filmes secos foram então armazenados em câmara com umidade controlada (55%) 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 da marca Mitutoyo (Japão), avaliando 6 pontos aleatórios para 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 $T = 25^\circ\text{C}$). 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):

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

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-D882-12, 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, que são utilizadas para as medidas das propriedades mecânicas, como a resistência máxima à ruptura [MPa], a elongação máxima de ruptura [%] e o módulo de Young ou módulo de elasticidade [MPa].

2.2.4. Testes de biodegradabilidade

Para os testes de biodegradabilidade, amostras dos filmes fabricados (25 mm x 25 mm) foram envoltas em uma malha fina de plástico e enterradas em potes plásticos contendo composto orgânico (solo) adquirido em comércio local (Porto Alegre, BR). Os potes foram mantidos em temperatura ambiente sob condições aeróbicas e, uma vez por dia,



borrifados com água de modo a manter a umidade. O processo de biodegradação foi monitorado através de fotografias das amostras retiradas da terra a cada 7 dias, ao longo de 1 mês (CERRUTI et al., 2011; PIÑEROS-HERNANDEZ et al., 2017).

3 Resultados e discussão

A partir dos resultados apresentados na Tabela 1, pode-se verificar que as espessuras dos filmes não foram alteradas com a reticulação nem com o tratamento alcalino. Em relação à permeabilidade ao vapor de água, observa-se que a reticulação não influencia na propriedade de barreira dos filmes. Também é possível verificar uma tendência no aumento da permeabilidade após o tratamento com NaOH.

Tabela 1. Espessura e permeabilidade ao vapor de água para os filmes de quitosana, reticulados e/ou tratados com NaOH.

Filme	Espessura (μm)	PVA ($\text{g mm h}^{-1} \text{m}^{-2} \text{kPa}^{-1}$)
QUI	12 ± 3	$0,034 \pm 0,011$
QUI - NaOH	11 ± 2	$0,090 \pm 0,009$
QUI 5%	13 ± 2	$0,032 \pm 0,003$
QUI 5% - NaOH	14 ± 2	$0,125 \pm 0,002$

Em relação aos resultados de propriedades mecânicas mostrados na Tabela 2, observa-se um aumento na rigidez dos filmes tanto com o tratamento alcalino como com a reticulação, sendo que para os filmes tratados com NaOH este aumento é mais acentuado, aumentando também a tensão de ruptura dos filmes. Também é possível observar uma diminuição do percentual de elongação. É importante salientar o resultado do efeito combinado da reticulação e do tratamento com NaOH, aumentando ainda mais a rigidez e diminuindo significativamente a deformação dos filmes.

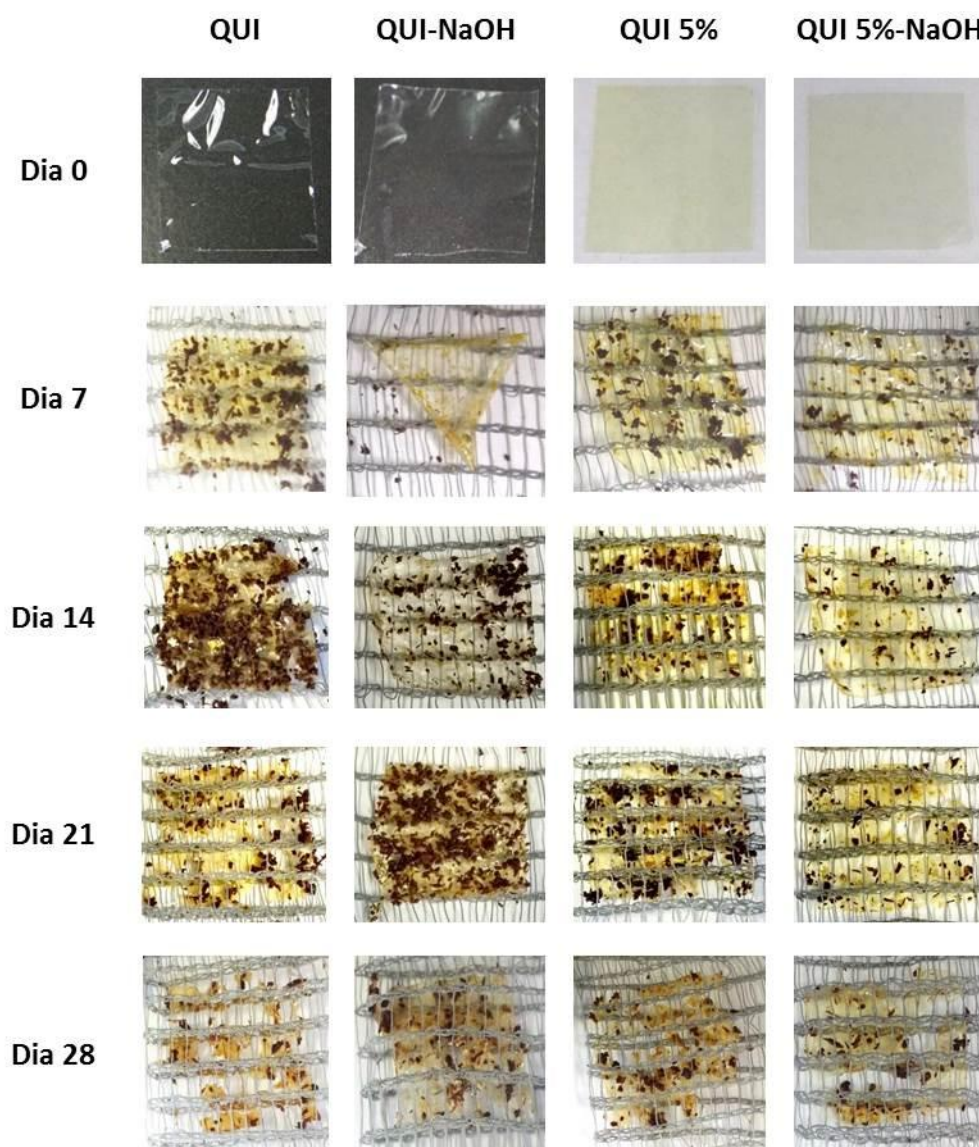
Tabela 2. Propriedades mecânicas dos filmes de quitosana, reticulados e/ou tratados com NaOH.

Filme	Elongação (%)	Módulo de Young (Mpa)	Tensão de Ruptura (Mpa)
QUI	45 ± 3	1133 ± 187	67 ± 10
QUI - NaOH	16 ± 2	2607 ± 142	80 ± 4
QUI 5%	7 ± 2	1912 ± 75	38 ± 3
QUI 5% - NaOH	$1,8 \pm 0,8$	4501 ± 197	83 ± 1

Na Figura 1 estão apresentadas fotografias das análises de biodegradação em solo. Observa-se que os filmes não tratados com NaOH, mesmo para o reticulado, iniciam sua degradação mais rapidamente, já sendo possível observar a fragmentação das amostras no 14º dia. Entretanto, no 28º dia de análise todas as amostras já se encontravam em um estágio avançado de degradação. Estes resultados demonstram que, após este período de tempo analisado, os tratamentos de reticulação e alcalino não interferem na biodegradabilidade dos filmes de quitosana.



Figura 1. Fotografias dos filmes de quitosana, reticulados e/ou tratados com NaOH, durante os 28 dias dos testes de biodegradação em solo.



4 Conclusão

Os filmes de quitosana tratados com NaOH apresentaram maior rigidez, fragilidade e maior permeância ao vapor de água quando comparados aos filmes reticulados com glutaraldeído. Também verificou-se que a reticulação e o tratamento alcalino tiveram seus efeitos sobrepostos, originando filmes com maior rigidez e menor elongação em comparação aos filmes apenas reticulados ou tratados com NaOH. Os filmes submetidos ao tratamento alcalino, quando submetidos à biodegradação em solo, apresentaram maior resistência, necessitando de um maior tempo para iniciar a sua degradação. Entretanto, ambos os tratamentos químicos não influenciaram na característica biodegradável dos filmes de quitosana após os 28 dias de teste. Com base nestes resultados conclui-se que os filmes desenvolvidos apresentam potencial para o desenvolvimento de embalagens biodegradáveis e estudos estão em andamento para viabilizar a sua aplicação.



Referências

- BEPPU, M. M. et al. "Crosslinking of chitosan membranes using glutaraldehyde: Effect on ion permeability and water absorption". **Journal of Membrane Science**, v. 301, n. 1, 2007, p. 126–130.
- CERRUTI, P. et al. "Effect of a natural polyphenolic extract on the properties of a biodegradable starch-based polymer". **Polymer Degradation and Stability**, v. 96, n. 5, 2011, p. 839–846.
- CHEN, P.-H. et al. "Improvement in the properties of chitosan membranes using natural organic acid solutions as solvents for chitosan dissolution". **Journal of Medical and Biological Engineering**, v. 27, n. 1, 2007, p. 23–28.
- GONSALVES, A. DE A. et al. "Diferentes estratégias para a reticulação de quitosana". **Química Nova**, v. 34, n. 7, 2011, p. 1215–1223.
- LECETA, I. et al. "Environmental assessment of chitosan-based films". **Journal of Cleaner Production**, v. 41, 2013, p. 312–318.
- MALATHI, A. N.; SANTHOSH, K. S.; UDAYKUMAR, N. "Recent trends of Biodegradable polymer: Biodegradable films for Food Packaging and application of Nanotechnology in Biodegradable Food Packaging". **Current Trends in Technology and Science**, v. 3, n. 2, 2014, p. 73–79.
- MOURYA, V. K.; INAMDAR, N. N. "Chitosan-modifications and applications: Opportunities galore". **Reactive and Functional Polymers**, v. 68, n. 6, 2008, p. 1013–1051.
- PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. "Chitin and chitosan polymers: Chemistry, solubility and fiber formation". **Progress in Polymer Science (Oxford)**, v. 34, n. 7, 2009, p. 641–678.
- PIÑEROS-HERNANDEZ, D. et al. "Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging". **Food Hydrocolloids**, v. 63, 2017, p. 488–495.
- POON, L.; WILSON, L. D.; HEADLEY, J. V. "Chitosan-glutaraldehyde copolymers and their sorption properties". **Carbohydrate Polymers**, v. 109, 2014, p. 92–101.
- SENCADAS, V. et al. "Physical-chemical properties of cross-linked chitosan electrospun fiber mats". **Polymer Testing**, v. 31, n. 8, 2012, p. 1062–1069.
- TAKARA, E. A.; MARCHESE, J.; OCHOA, N. A. "NaOH treatment of chitosan films: Impact on macromolecular structure and film properties". **Carbohydrate Polymers**, v. 132, 2015, p. 25–30.
- VELÁSQUEZ-COCK, J. et al. "Influence of the acid type in the production of chitosan films reinforced with bacterial nanocellulose". **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 69, 2014, p. 208–213.
- XU, Y. X. et al. "Chitosan-starch composite film: Preparation and characterization". **Industrial Crops and Products**, v. 21, n. 2, 2005, p. 185–192.
- ZHANG, W. et al. "Improving the pervaporation performance of the glutaraldehyde crosslinked chitosan membrane by simultaneously changing its surface and bulk structure". **Journal of Membrane Science**, v. 348, n. 1–2, 2010, p. 213–223.