

FILMES A BASE DE QUITOSANA E GOMA XANTANA INCORPORADO DE NANOCARGA

NATIELE CASTRO CORRÊA¹; MARIA DE MORAIS LIMA²; PATRÍCIA DÍAZ DE OLIVEIRA³, ANGELITA DA SILVEIRA MOREIRA⁴, CLAIRE TONDO VENDRUSCOLO⁵.

¹*Engenharia de Materiais-CDTec/UFPel, e-mail: nanacorrea2008@hotmail.com*

²*DCTA-FAEM/UFPel, e-mail: demoraislia@hotmail.com*

³*Biotecnologia-CDTec/UFPel, e-mail: bilicadiaz@yahoo.com.br*

⁴*Química de Alimentos – CCQFA/UFPel, e-mail: angelitadasilveiramoreira@gmail.com*

⁵*Centro de Ciências Químicas e Farmacêuticas – CCQFA e-mail: claire.vendruscolo@pq.cnpq.br*

1. INTRODUÇÃO

Os revestimentos comestíveis, por apresentar alta potencialidade, vêm ganhando espaço na área de embalagens, principalmente no desenvolvimento de novos produtos (ASSIS e ALVES, 2002). A preocupação ambiental sobre o descarte dos materiais não renováveis das embalagens foi o principal fator responsável por esta mudança, seguido do desejo e oportunidades de criar novos produtos (BAE et al. 2009; PAIVA et al. 2006; RHIM e NG, 2007).

Os polímeros naturais mais utilizados neste segmento são os polissacarídeos, proteínas tais como amido, quitosana, gomas, celulose, caseína, óleos vegetais, ceras, dentre outros (CORTEZ-VEJA et al. 2013).

A quitosana é um polissacarídeo linear do tipo (1,4)-2-amido-2-desoxi- β -D-glucose, obtido a partir da desacetilação da quitina. A quitina é o segundo polissacárido mais abundante da natureza e está naturalmente presente no exosqueleto de crustáceos, paredes celulares de fungos e outros materiais biológicos (KOLODZIEDSKA et al. 2006; MCCLOSKEY et al. 2010).

A goma xantana é um biopolímero classificado como heteropolissacarídeo ramificado, aniónico, produzido por fermentação, empregando bactérias fitopatogênicas Gram-negativas do gênero *Xanthomonas*. (GARCÍA-OCHOA et al. 2000).

Os polímeros naturais apresentam várias vantagens, tais como biodegradabilidade, não toxicidade, compatibilidade e baixo custo. Apesar destas vantagens esses materiais apresentam algumas desvantagens em relação aos polímeros à base de petróleo, como sensibilidade a umidade, fragilidade e vida útil reduzida. Diante do exposto o objetivo desta pesquisa foi investigar a adição de nanocarga em filmes a base de quitosana e goma xantana em diferentes concentrações quanto as propriedades de barreira a umidade, solubilidade e permeabilidade ao vapor de água.

2. METODOLOGIA

Utilizou-se quitosana (Polymar Ciência e Nutrição S/A, Fortaleza-CE, Brasil) com granulometria de 80 mesh, densidade aparente de 0,32 g/mL; pH 7,9; cinzas totais 1,35% e grau de desacetilação 86,3%. A goma xantana(CP Kelco Brasil S.A, Limeira-SP, Brasil) representou as seguintes características: tamanho da partícula 180 μ m; umidade 11%; pH 6,3. A nanocarga utilizada foi cloisit 30B, argila 100% natural e purificada da marca Cloisit®. Os outros produtos utilizados eram de grau analítico.

Os filmes foram elaborados utilizando a técnica de casting de acordo com o método de FARRO et al. (2010) com algumas modificações. Foram preparadas três formulações: QXNC5 - 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 5% de nano carga; QXNC10 - 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 10% de nano carga; QXNC15- 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 15% de nano carga. Todas as formulações continham 30% de glicerol em relação à base polimérica.

Soluções de goma xantana foram preparadas cuidadosamente adicionando-se o pó em água destilada sob agitação constante de um agitador magnético à temperatura ambiente até uma homogeneização eficaz. A quitosana foi dispersa em água destilada contendo 1% (v/v) de ácido acético por meio de agitação suave em temperatura ambiente até a dissolução completa. Após a homogeneização individual das soluções, estas foram misturadas, adicionadas de nano carga e submetidas à agitação em Ultra-Turrax (Tecnal, Turratec TE102) a 20.000 rpm por 10 minutos. Os filmes foram secos em estufa com circulação de ar (QUIMIS, modelo 314D 242) a 38°C por 18 horas. Após a secagem, os filmes foram armazenados adequadamente por 48 horas até o inicio das análises.

Os filmes foram caracterizados quanto ao teor de umidade (calculado em estufa a 105°C até peso constante, conforme AOAC, 1995); espessura (medida em micrômetro digital modelo INSIZE, onde sete pontos diferentes de cada filme foram avaliados); solubilidade em água (metodologia descrita por Gontardet et. 1994); permeabilidade ao vapor de água (determinada de acordo com o método padrão da American Society for Testing and Materials E-96-95 ASTM, 1995).

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

Tabela 1. Umidade, solubilidade em água e espessura das formulações de filmes com diferentes concentrações de nano carga.

Tabela 1. Valores de umidade, solubilidade em água e espessura

	Umidade (%)	Solubilidade(%)	Espessura (mm)
QXNC5	36,80 ± 0,90 ^a	18,55 ± 0,79 ^a	0,092 ± 0,001 ^a
QXNC10	31,80 ± 0,94 ^b	18,09 ± 0,98 ^a	0,097 ± 0,003 ^a
QXNC15	28,13 ± 0,83 ^b	18,38 ± 0,58 ^a	0,097 ± 0,001 ^a

*média ± erro padrão para 3 repetições. Igualdade de letras na mesma coluna ($p>0,05$). Letras diferentes na mesma coluna ($p<0,05$), sendo QXNC5: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 5% de nanocarga; QXNC10: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 10% de nanocarga; QXNC15: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 15% de nanocarga.

Sensibilidade à água é um dos principais problemas de películas à base de polissacáridos, no entanto pode ser avaliada através do teor de umidade. (FABRA et al., 2010). Na tabela 1 observa-se que a adição de nanocarga influenciou o teor de umidade, mostrando que o aumento da concentração deste material conduziu uma diminuição no teor de umidade. De acordo com a literatura o teor de umidade para filmes de quitosana é bastante variável, CASARIEGO et al. (2009) obteve 11,33-27,15%. MARTINS, CERQUEIRA e VICENTE, (2012) 11,4-12,5%. GE et al. (2015) 21,9-23,1%.

A solubilidade em água é uma análise muito importante para materiais de embalagens, uma vez que pode fornecer informações sobre sua resistência à água e biodegradabilidade da película. (GNANASAMBADAM, HETTIARACHCHY, e COLEMAN, 1997). A tabela 1 mostra que a concentração de nano carga não influenciou os valores de solubilidade. CASARIEGO et al. (2009) em seu estudo obteve os seguintes valores para solubilidade em água 37,60-93,8% para filmes de quitosana. MARTINS, CERQUEIRA e VICENTE, (2012) e GE et al. (2015) encontraram 29,1-31,6%, 14,8-16,9% respectivamente.

Os valores de espessura variaram de 0,0921-0,0979 mm, não apresentando diferença ($p \leq 0,05$). Em estudo realizado por Nascimento, Calado e Carvalho (2012), os valores de espessura dos filmes de quitosana variaram de 0,133-0,185mm. Martins, Cerqueira e Vicente (2012) reportaram variação de 0,094-0,124 mm. Os valores encontrados no presente estudo são semelhantes ao de Martins, Cerqueira e Vicente (2012).

Na Tabela 2 podem ser observados os valores da permeabilidade ao vapor de água, observados em diferentes tempos.

Tabela 2. Permeabilidade ao vapor de água referente às três formulações.

Filmes	PVA (g.mm).(m ² .d.kPa) ⁻¹		
	24h	48h	72h
QXNC5	12,02 ± 0,19 ^a	10,75 ± 0,45 ^a	10,19 ± 0,19 ^a
QXNC10	11,93 ± 0,07 ^a	10,57 ± 0,08 ^a	9,87 ± 0,07 ^a
QXNC15	11,37 ± 0,85 ^a	10,06 ± 0,07 ^a	9,02 ± 0,62 ^b

*média ± erro padrão para 3 repetições. Igualdade de letras na mesma coluna ($p > 0,05$). Letras diferentes na mesma coluna ($p < 0,05$), sendo QXNC5: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 5% de nanocarga; QXNC10: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 10% de nanocarga; QXNC15: 70% de quitosana, 30% de goma xantana e 15% de nanocarga.

Os resultados mostram que a permeabilidade ao vapor de água (PVA) de todos os filme diminuiu com como passar do tempo e que a formulação QXNC15 apresentou o menor valor, diferindo entre as demais ($p \leq 0,05$), evidenciando que o aumento da concentração de nanocarga influenciou os valores de PVA. Alguns pesquisadores encontraram os seguintes valores para permeabilidade ao vapor de água em filme de quitosana, MOURA et al. (2012) 2,23-2,82 (g.mm).(m².d.kPa)⁻¹, AZEVEDO et al. (2008) 12,22-19,63 (g.mm).(m².d.kPa)⁻¹. Os valores encontrados no presente estudo são similares aos reportados por AZEVEDO et al. (2008) e discordantes aos relatados por MOURA et al. (2012).

4. CONCLUSÕES

Conclui-se que o aumento da concentração de nanocarga em filmes a base de quitosana e goma xantana conduz, favoravelmente à redução dos valores de umidade, permeabilidade ao vapor de água.

5. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AOAC.Association of Official Analytical Chemists.**Official methods of analysis of the AOAC International**. 16. ed. Arlington, AOAC, 1995.
- ASTM.**Standard test methods of water vapor transmission of materials**. American Society for Testing and Materials, E 96-95, 1995.
- ASSIS.O.B.G, ALVES.H.C. Metodologia mínima para a produção de filmes comestíveis de quitosana e avaliação preliminar de seu uso como revestimento protetor em maçãs cortadas, 2002 . **Comunicado Técnico (Embrapa Instrumentação Agropecuária)**.
- AZEREDO, H. M. C; MOURA, M. R; MATTOSO; L. H. C; AVENA-BUSTILLOS, R. J; MC HUGH, T.H. Propriedades mecânicas e de Barreira de Filmes Nanocompósitos de Quitosana e Celulos e Microcristalina. In: 18º CBECiMat-Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais. Porto de Galinhas. 2008. **Anais...** Porto de Galinhas, 2008.
- BAE, H. J.; PARK, H. J.; HONG, S. I.; BYUN, Y. J.; DARBY, D. O.; KIMMEL, R. M.; WHITESIDE, W. S. Effect of clay content, homogenization RPM, pH, and ultrasonication on mechanical and barrier properties of fish gelatin/montmorillonite

- nanocomposite films. **LWT - Food Science and Technology**, Oxford, v.42 , p. 1179-1186, 2009.
- CASARIEGO. A; SOUZA.B. W. S; CERQUEIRA. M. A; TEIXEIRA. J. A; CRUZ. L; DÍAZ. R; VICENTE. A. A; Chitosan Clay films properties as affected by biopolymer and Clay micro nanoparticles concentrations. **Food Hydrocolloids**. V.23 , p.1895-1902 , 2009.
- CORTEZ-VEJA, W.R.; BAGATINI, D.T.; SOUZA, J. T. A.; PRENTICE. C. Biofilmes nanocompósitos obtidos de isolado proteico de corvina (*Micropogoniasfurnieri*) e Montmorilonita: Avaliação das propriedades físicas, mecânicas e de barreira. **Brazilian Journal of Food Technology**. v.16 , n.2, p. 90-98 , 2013.
- FABRA, M. J; TALENS, P; CHIRALT, A. Isotermas de sorção de água e transições de fase de filmes de caseinato de sódio em lípidos como afetado por interações de lipídios. **Food Hydrocolloids**, v.24 , p.384-391, 2010.
- FARRO, P. C.; PODADERA, G.; SOBRAL, P. J. A.; MENEGALLI, F. C. Development of films based on quinoa (*Chenopodium quinoa*, Willdenow) starch. **Carbohydrate Polymers**, v.81 , p.839–848 , 2010.
- GARCÍA-OCHOA, F. et al. Xanthan gum: production, recovery, and properties. **Biotechnology Advances**, v.18 , n.7, p. 549-579 , 2000.
- GE, L; LI, X; ZHANG, R; YANG, T; YE, X; DEFU, L; MU, C. Development and characterization of dialdehyde xanthan gum crosslinked gelatin based edible films incorporated with amino-functionalized montmorillonite. **Food Hydrocolloids**, v.51 , P.129–135 , 2015.
- GNANASAMBADAM, R; HETTIARACHCHY, NS; COLEMAN, M. Propriedades mecânicas e de barreira dos filmes de farelo de arroz. **Journal of Food Science**, v.62 , n.2 , p. 395-398 , 1997.
- GONTARD, N.; DUCHEZ, C.; CUQ, J-L.; GUILBERT, S. Edible composite films of wheat and lipids: water vapor permeability and other physical properties. **International Journal of Food Science and Technology**, v.29 , p. 39-50 , 1994.
- KOLODZIEJSKA, I., PIOTROWSKA, B. The water vapour permeability, properties and solubility of fish gelatine-chitosan films modified with . transglutaminase or 1-ethyl-3-(3-dimethylaminopropyl) carbodiimide (EDC) and plasticized with glycerol. **Food chemistry**. V.103 , p.295-300 , 2006.
- MARTINS, J.T. CERQUEIRA, M.A. VICENTE, A.A. . Influence of a-tocopherol on physicochemical properties of chitosan-based films. **Food Hydrocolloids**, v.27, p.220–227 , 2012.
- MCCLOSKEY, B. D., JU, H., FREEMAN, B. D. (2010). Composite membranes based on a selective Chitosan-Poly(ethylene glycol) hybrid layer: synthesis, characterization, and performance in oil-water purification. **American Chemical Society. Ind. Eng. Chem.** V.49 , p. 366–373 , 2010.
- MOURA, J. M ; FARIAS. B. S; RODRIGUES, D. A. S; MOURA, C. M. Filmes de quitosana com diferentes graus de desacetilação. In 52º CONGRESSO BRASILEIRO DE QUÍMICA. **Anais...** Química tecnológica Recife, 2012.
- NASCIMENTO, T.A; CALADO.V; CARVALHO, C.W.P. Development and Characterization of flexible film based on Star and passion fruit mesocarp flour with nanoparticles. **Food Research International**. v.49 , p.588-595 , 2012.
- PAIVA, L. B.; MORALES, A. R.; GUIMARÃES, T. R .Propriedades mecânicas de nanocompósitos de polipropileno e montmorilonitaorganofílica. **Polímeros**, Campinas, v.16 , p.136-140 , 2006.
- RHIM, J. W.; NG, P. K. W. 2Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, London, v.47, p.411-433 , 2007 .

