

PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES DE QUITOSANA REFORÇADOS COM FIBRAS DE CELULOSE *

João Vitor da Silveira Nunes¹
Santino Loruan Silvestre de Melo²
Margarida Frota Rios³
Jaíne Caboclo Coutinho⁴
Francisco Victor Rosa de Lima⁵
Enio Pontes de Deus⁶

Resumo

A quitosana é um polímero artificial obtido a partir de fontes de quitina. Esse material permite produzir filmes finos com propriedades biodegradáveis e antibacterianas. Suas principais aplicações são para embalagens e área médica. Entretanto suas baixas propriedades mecânicas ainda limitam sua utilização, por isso há diversos estudos sobre a influência de aditivos nas propriedades mecânicas. O trabalho consistiu na produção de filmes de quitosana com e sem a adição de fibras de celulose para verificar a influência nas propriedades mecânicas. Foram produzidas soluções de 1,5% m/v de quitosana dissolvidos em ácido acético 1% v/v, com posterior adição de glicerol e 10% de fibra de sisal a 0,5mm com relação a massa de quitosana. As soluções foram secas em estufa para produzir os filmes. Foram feitos ensaios de tração em decaplicata seguindo a norma ASTM D882-18. Os valores de resistência a tração e alongamento na ruptura passaram por uma análise estatística utilizando o software Jamovi versão 2.2.5. Observou-se que com a adição de fibra ocorre um aumento significativo da resistência a tração de 2.69 ± 0.53 para 6.06 ± 0.95 MPa, entretanto também causa uma diminuição no alongamento de 29.8(28,6;30,8) para 14.1(12,9;14,4)%.

Palavras-chave: Quitosana; Polímero; Fibras naturais; Biodegradável.

MECHANICAL PROPERTIES OF CHITOSAN FILMS REINFORCED WITH CELLULOSE FIBER

Abstract

Chitosan is an artificial polymer obtained from chitin. This material allows to produce thin films with biodegradable and antibacterial properties. Its main applications are for packaging and the medical field. However, its low mechanical properties still limit its use, so there are several studies on the influence of additives on mechanical properties. The work consisted in the production of chitosan films with and without the addition of cellulose fibers to verify the influence on mechanical properties. Solutions of 1.5% w/v of chitosan dissolved in 1% v/v acetic acid were produced, with subsequent addition of glycerol and 10% of sisal fiber at 0.5mm in proportion to the mass of chitosan. The solutions were oven dried to produce the films. Tensile tests were realized in decaplicate following the ASTM D882-18 standard. The values of tensile strength and elongation at break went through a statistical analysis using the software Jamovi version 2.2.5. It was observed that the addition of fiber caused a significant increase in tensile strength from 2.69 ± 0.53 to 6.06 ± 0.95 MPa, but also causes a decrease in elongation from 29.8(28,6;30,8) to 14.1(12,9;14,4)%.

Keywords: Chitosan; Polymer; Natural fiber; Biodegradable.

¹ Engenheiro Mecânico, Mestrando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.

- ² *Físico, Mestre/Doutorando em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.*
- ³ *Engenheira Civil, Mestranda em Engenharia e Ciência dos Materiais, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.*
- ⁴ *Aluna de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.*
- ⁵ *Aluno de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.*
- ⁶ *Engenheiro Civil, Doutor em Engenharia Estrutural, Docente, Programa de Pós-Graduação em Engenharia e Ciência de Materiais, Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Universidade Federal do Ceará, Campus do Pici, Bloco 729, 60.440-554, Fortaleza, Brasil.*

1 INTRODUÇÃO

A quitosana é um polímero produzido a partir da desacetilação da quitina, obtida principalmente a partir de cascas de crustáceos [1]. Em razão das suas propriedades biocompatíveis, biodegradáveis, antibacterianas e a facilidade em formar filmes finos [2] vem sendo estudada para diversos usos como embalagem de alimentos e como biomaterial para aplicações médicas [2,3].

As fibras naturais podem ser utilizadas como reforço mecânico, além de manter as propriedades biodegradáveis do material. Para incorporação de fibras de celulose é necessário o processo de mercerização, onde através de um tratamento alcalino se remove lignina, hemicelulose e outras impurezas na superfície da fibra que dificultam a interação com a matriz polimérica [4]. Também é comum a adição de glicerol, que é o plastificante mais utilizado para produzir filmes finos de quitosana [1]. A adição de plastificantes em biopolímeros é essencial para evitar que o filme que se torne quebradiço após a secagem [5].

O tamanho da fibra e a fração adicionada também pode influenciar nas propriedades do compósito. Em geral os polímeros reforçados com fibras possuem uma proporção ideal onde se obtém o maior valor de resistência [6]. O trabalho obteve as fibras de celulose a partir de sisal, um material comumente utilizado em reforço de polímeros devido aos altos valores de tensão de ruptura. Estudos com polipropileno reforçados com fibras de sisal mostraram que o tamanho ideal se encontra em torno de 2mm [7]. Foram realizados testes com diferentes proporções e tamanhos de fibra, e se convencionou a utilizar 10% de fibra a 0,5mm, que permitia obter filmes finos sem atrapalhar a continuidade do filme.

Desse modo o trabalho buscou produzir filmes finos de quitosana com e sem o reforço com fibra, por meio de ensaio de tração obter os dados de tensão de ruptura e alongamento na ruptura, e através de análise estatística verificar quais as alterações significativas nas propriedades mecânicas.

2 DESENVOLVIMENTO

2.1 Materiais e Métodos

As fibras de sisal foram mercerizadas seguindo a metodologia de Rokbi et al, 2011 (8). As fibras ficaram imersas em solução de NaOH a 5% durante 24h a 25°C. Em seguida passaram por lavagens sucessivas em água destilada até a neutralização. Depois as fibras foram levadas a estufa a 60 °C por 24h, e trituradas num moinho de facas com malha de 0,5mm.

Os filmes foram preparados seguindo a metodologia de Vale, 2017 (9). Foi adicionado quitosana em pó na proporção de 1,5% massa/volume numa solução de ácido acético a 1% volume/volume. Em seguida passou por agitação magnética, depois foi adicionada a glicerina como agente plastificante e a solução passou por outro período de agitação. A figura 1 mostra o processo de produção dos filmes, na etapa da adição da glicerina.



Figura 1. Adição da glicerina a solução de quitosana em agitação

Para os filmes com adição de fibra utilizou-se a metodologia de Soares, 2016 (10). Foi adicionado 10% de massa de fibra em relação a massa de quitosana e a solução passou por mistura no agitador mecânico.

As soluções foram dispostas em placas de petri de 90x15mm e levadas a estufa por 48h a 35°C. Ao final os filmes eram removidos e armazenados em recipientes vedados.

Os ensaios mecânicos foram realizados seguindo a norma ASTM D882-18 de ensaios mecânicos em filmes plásticos finos [11]. Os ensaios de tração foram realizados num aparelho de tração EMIC DL-300 utilizando avanço de 12,5mm/min. Os ensaios foram feitos em decuplicata (10 amostras para cada grupo) para os filmes de quitosana com e sem a adição da fibra. Foram mensurados os valores de tensão de ruptura em MPa e o alongamento na ruptura em porcentagem seguindo a norma ASTM D882-18.

2.2 Resultados e Discussão

Os dados de resistência a tração estão representados em média e desvio padrão amostral. Já os dados de alongamento na ruptura como não são paramétricos estão representados em mediana e primeiro e terceiro quartil, A Tabela 1 mostra os resultados para cada grupo:

Tabela 1. Resultados dos valores obtidos no ensaio de tração

Grupos	Resistência a Tração (MPa)	Alongamento na Ruptura (%)
Quitosana sem fibra	2.69 ± 0.53	29.8(28,6;30,8)
Quitosana com fibra	6.06 ± 0.95	14.1(12,9;14,4)

Foi aplicada uma análise estatística para confirmar se houve diferença entre os valores de resistência a tração e alongamento na ruptura entre os grupos com e sem a adição da fibra.

Primeiramente aplicou-se o teste de normalidade de Shapiro-Wilk, ideal para grupos com menos de 30 amostras (11), para saber qual o teste de comparação entre amostras independentes seria aplicado. Quando os grupos fossem normais, era aplicado o teste paramétrico de t de student, e quando pelo menos um deles fosse não normal era aplicado o teste não paramétrico de Mann-Whitney. Esses dois testes verificam o quanto os resultados dos grupos são semelhantes. As análises utilizaram o software Jamovi versão 2.2.5.

Tanto para a tensão de ruptura quanto para o alongamento houve diferença significativa entre os valores dos grupos ($p < 0,001$ em ambos), o que indica que as propriedades se alteraram com a adição da fibra. Os gráficos de box plot (Figura 2 e 3) abaixo permitem visualizar melhor os resultados:

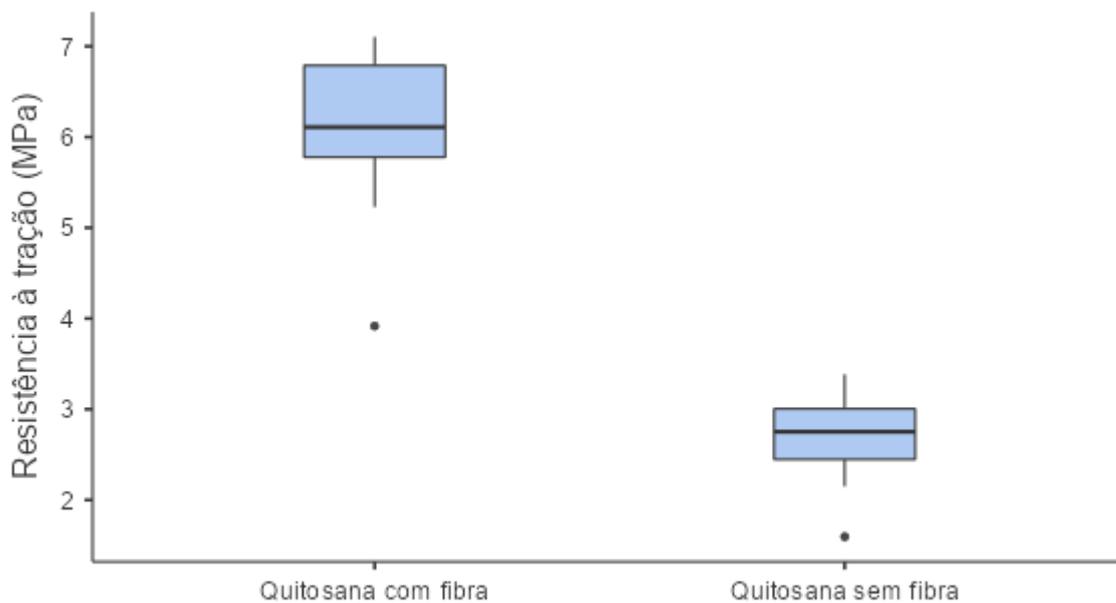


Figura 2. Box plot com para os dados de resistência a tração.

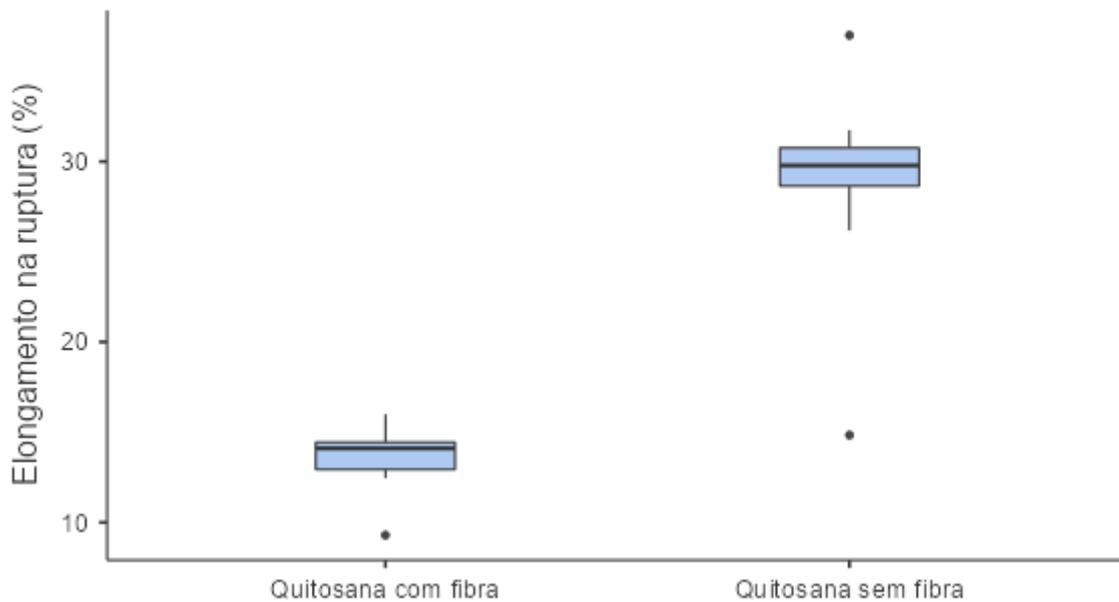


Figura 3. Box plot com para os dados de alongamento na ruptura.

Há um aumento da tensão de ruptura com a adição da fibra, propriedade que contribui para resistência do filme, embora ao mesmo tempo se diminuiu o alongamento na ruptura, visto que as fibras de celulose não possuem tanta elasticidade quanto o filme plástico.

Os resultados obtidos coincidem com outros trabalhos semelhantes. No trabalho de Azeredo, et al, 2010 (5) foram produzidos filmes de quitosana com glicerol como plastificante e adição de até 20% de nanofibras de celulose. Com o aumento da proporção de nanofibras se aumentava a tensão de ruptura e o módulo de elasticidade, mas se diminuía o alongamento na ruptura.

No trabalho de Khan, et al, 2012 (12) foram testados filmes de quitosana com adição de 0 a 10% de nanocristais de celulose. A tensão de ruptura aumenta e o alongamento diminui até a proporção de 5%, e a partir desse ponto os valores se estabilizam.

A revisão de Kargarzadeh, et al, 2018 (13) também reforça que diversos estudos enfatizam os efeitos da adição de nanocelulose em filmes de quitosana ao mesmo tempo que preservam as propriedades antibacterianas.

Os valores de tensão de ruptura para o filme foram baixos devido a pequena quantidade de quitosana utilizada. Os valores foram semelhantes ao trabalho de Vale, 2017 (9) que também utilizou quantidades próximas de 1,5% m/v. Os baixos valores são ideais para produzir um filme com baixo custo, pouca opacidade e pequena espessura.

3 CONCLUSÃO

Com os dados de tração e as análises estatísticas é possível verificar que com a adição de 10% de fibra de celulose ao filme de quitosana houve um aumento significativo na resistência a tração ao mesmo tempo que houve uma diminuição no alongamento na ruptura, ou seja, na elasticidade do filme.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior - Brasil (CAPES) - Código de Financiamento 001, e da Fundação Cearense de Apoio ao Desenvolvimento Científico e Tecnológico - Brasil (FUNCAP) - Edital 459 Energias Renováveis.

Agradecimentos também ao Laboratório de Mecânica da Fratura e Fadiga do Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, e ao Laboratório de Fisiologia e Tecnologia Pós-Colheita e ao Laboratório de Tecnologia da Biomassa da Embrapa agroindústria Tropical.

REFERÊNCIAS

- 1 Priyadarshi R, Rhim JW. Chitosan-based biodegradable functional films for food packaging applications. *Innovative Food Science and Emerging Technologies* 2020;62:102346. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.ifset.2020.102346>
- 2 Wang H, Qian J, Ding F. Emerging Chitosan-Based Films for Food Packaging Applications. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*. 2018 Jan 17;66(2):395–413. Disponível em: <https://pubs.acs.org/doi/10.1021/acs.jafc.7b04528>
- 3 Abdul Khalil HPS, Saurabh CK, Adnan AS, Nurul Fazita MR, Syakir MI, Davoudpour Y, et al. A review on chitosan-cellulose blends and nanocellulose reinforced chitosan biocomposites: Properties and their applications. *Carbohydrate Polymers*. 2016;150:216–226. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2016.05.028>.
- 4 Godara MSS. Effect of chemical modification of fiber surface on natural fiber composites: A review. *Materials Today: Proceedings*. 2019;18:3428–34. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2019.07.270>
- 5 Azeredo HMC, Mattoso LHC, Avena-Bustillos RJ, Filho GC, Munford ML, Wood D, et al. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content. *Journal of Food Science*. 2010;75:1–7. Disponível em <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01386.x>
- 6 Callister JWD, Rethwisch DG. *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An Integrated Approach*. 9th ed. John Wiley & Sons, Inc; 2009. 910 p.
- 7 Joseph P V., Mathew G, Joseph K, Thomas S, Pradeep P. Mechanical properties of short sisal fiber-reinforced polypropylene composites: Comparison of experimental data with theoretical predictions. *Journal of Applied Polymer Science*. 2003;88:602–611. Disponível em: <https://doi.org/10.1002/app.11498>
- 8 Rokbi M, Osmani H, Imad A, Benseddiq N. Effect of chemical treatment on flexure properties of natural fiber-reinforced polyester composite. *Procedia Engineering*. 2011;10:2092-2097. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.proeng.2011.04.346>
- 9 Vale DA. Filmes e Revestimentos do Caranguejo-Uçá (*Ucides Cordatus*) com Aplicação em Postas de Serra (*Scomberomorus Brasiliensis*) Congeladas. Universidade Federal do Ceará, 2017. Disponível em: <https://repositorio.ufc.br/handle/riufc/25980>
- 10 Soares FC. Fibras e fibrilas de celulose: processo de isolamento a partir do sisal e avaliação das características dos compósitos com matriz de quitosana. Universidade Federal de Santa Catarina; 2016. Disponível em: <https://repositorio.ufsc.br/xmlui/handle/123456789/167694>
- 11 ASTM International. ASTM D882 - 2018 - Standard Test Method for Tensile Properties of Thin Plastic Sheeting. United States; 2018 p. 1–12. Disponível em: <https://www.astm.org/Standards/D882>
- 12 Field A. *Discovering Statistics Using SPSS*. 2nd Edition. Sage Publications Ltd; 2005. 816 p.
- 13 Khan A, Khan RA, Salmieri S, Le Tien C, Riedl B, Bouchard J, et al. Mechanical and barrier properties of nanocrystalline cellulose reinforced chitosan based nanocomposite

- films. Carbohydrate Polymers. 2012;90(4):1601-1608. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2012.07.037>
- 14 Kargarzadeh H, Huang J, Lin N, Ahmad I, Mariano M, Dufresne A, et al. Recent developments in nanocellulose-based biodegradable polymers, thermoplastic polymers, and porous nanocomposites. Progress in Polymer Science. 2018;87:197–227. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2018.07.008>.