

COMPARAÇÃO ENTRE O USO NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA E NANOFIBRAS DE CELULOSE COMO MATERIAL DE REFORÇO EM FILMES A BASE DE POLPA DE FRUTAS

Taís Téó de Barros-Alexandrino^{1,2}, Milena Martelli-Tosi³, Rubens Bernardes Filho¹, Odílio B. G. Assis¹

¹Embrapa Instrumentação, Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, São Carlos, SP. odilio.assis@embrapa.br

²PPG Biotecnologia – UFSCar, São Carlos, SP. tais.teo@hotmail.com

³Departamento de Engenharia de Alimentos, FZEA, USP, Pirassununga, SP

Classificação: Desenvolvimentos de nanocompósitos a partir de fontes renováveis.

Resumo

A produção de filmes biodegradáveis baseados em recursos renováveis, fazendo uso de matrizes biopoliméricas de baixo custo, vem aumentando consideravelmente. Os purês de frutas (ou polpa) representam uma alternativa viável para a obtenção destas matrizes, podendo ser empregados a própria fruta ou rejeitos provenientes de seu processamento. Dentre os frutos adequados para este fim está o mamão papaia (*Carica papaya*). Embora os filmes processados a partir de purê de frutas apresentem limitações mecânicas e de permeabilidade, estas características podem ser minimizadas pela formação de compósitos através da inserção de nanoestruturas de reforço e/ou sua associação com outros biopolímeros com características filmogênicas. Assim, avaliar o uso de polpas de mamão papaia, em adiantado estado de maturação, no processamento de filmes em Sistema Mathis (no modo batelada) e o efeito da inserção de estruturas de reforço para as composições de 15% de massa seca de purê, foram os principais objetivos deste trabalho. Ambos os preenchimentos resultaram em melhoras nas propriedades contudo os melhores resultados foram obtidos com incorporação de nanofibras de celuloses, o que é discutido em termos de sua razão de aspecto e dispersividade na matriz.

Palavras-chave: filmes biodegradáveis; filmes comestíveis; nanopartículas de quitosana; nanofibras de celulose.

COMPARARISON OF CHITOSAN NANOPARTICLES AND CELLULOSE NANOFIBRES AS REINFORCEMENT MATERIALS IN FRUIT PUREE BASED FILMS

Abstract

The production of biodegradable films based on renewable low cost resources has increased considerably. The fruit purees (or pulp) represent an alternative for obtaining these low-cost arrays. It can be obtained from the fruit itself or from its processing wastes. Amongst the suited fruits for this purpose is the papaya (*Carica papaya*). Although the films prepared from fruit puree lacks in mechanical and permeability properties, such features may be minimized by the addition of nanofillers associated to film forming biopolymers. Thus, the evaluation of papaya puree, in over-ripe stage, as raw material for film processing using a Mathis System (in batch mode) with reinforced nanostructure into filmogenic formulations at 15%wt of dry-basis puree mass, were the main aim of this study. Both fillers resulted in improvement of the films properties, the better results however, were attained by the incorporation of cellulose nanofibers, what is discussed in terms of aspect ratio and dispersivity in the matrix.

Keywords: biodegradable films; edible films; chitosan nanoparticles; cellulosic nanofibers.

Publicações relacionadas: BARROS, T.T Produção e caracterização de filmes de polpa de mamão com adições de nanoestruturas, processados em modo batelada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.

MARTELLI-TOSI, M.; TORRICILLAS, M.S.; MARTINS, M.A.; ASSIS, O.B.G.; TAPIA-BLACIDO, D.R. Using commercial enzymes to produce cellulose nanofibers from soybean straw. Journal of Nanomaterials, v. 2016, Article ID 8106814, p. 1-10, 2016.

1 INTRODUÇÃO

Filmes processados a partir de purê de frutas, seja de polpas industrializadas ou de resíduos do processamento e/ou descarte, têm se mostrado como uma tecnologia amigável e com potencial para a produção de membranas de uso rápido e de alta biodegradabilidade com potencial para substituição dos plásticos convencionais em usos específicos, principalmente na área de alimentos.

A tecnologia para este processamento teve seu início de desenvolvimento nos EUA a partir dos trabalhos realizados junto ao Departamento de Agricultura Americano, ARS-USDA, coordenados por McHugh e colaboradores em 1996, através do processamento de membranas elaboradas a partir da polpa de maçãs descartadas após o processamento de sucos. A Embrapa através de intercâmbio com o ARS-USDA introduziu este processo como linha de pesquisa em sua unidade de Instrumentação na cidade de São Carlos, SP, com foco no aproveitamento de rejeitos de frutas sobremaduras tropicais, principalmente aquelas de elevada perecibilidade, que quando inapropriadas ao consumo possam servir de matéria prima na confecção de filmes delgados de interesse à indústria de embalagens (SILVEIRA, 2016).

Os filmes a base de polpa ou purê de frutas, apesar de apresentarem boa barreira ao O₂, são caracterizados por terem alta permeação ao vapor de água e baixas propriedades mecânicas (BARROS, 2016). Uma possível maneira de melhorar essas propriedades tem sido pela incorporação de reforços nanoestruturados na matriz. Neste contexto, nanofibras de celulose (AZEREDO et al., 2009) e nanopartículas de quitosana (MARTELLI et al., 2013) têm sido as incorporações mais usuais.

No presente trabalho, nanopartículas de quitosana produzidas pela técnica de gelatinização ionotrópica e nanofibras de celulose extraídas por hidrólise ácida foram empregadas como reforços em filmes processados a partir de polpa de mamão na condição sobremadura e avaliados com relação às propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água.

2 MATERIAL E MÉTODOS

Mamões do cultivar papaia (*Carica papaya* L.) em avançado de maturação (estágio 5) foram empregados para o preparo do purê. As frutas foram higienizadas e, em seguida, as cascas e as sementes foram removidas e descartadas. A polpa foi obtida por redução mecânica em liquidificador durante 3 minutos. A cada 750 g de polpa, adicionou-se 250 g de água e 0,2 % (m/m) de ácido ascórbico e 0,2 % (m/m) de ácido cítrico. Após a mistura, o purê foi centrifugado por 5 minutos a 12.000 rpm e o sobrenadante removido. Na sequência, o purê foi autoclavado a 115 °C por 1 minuto, embalado a vácuo e preservado a -20 °C.

As nanopartículas de quitosana/sódio tripolifosfato (TPP) foram obtidas pelo método de gelatinização ionotrópica, seguindo a metodologia proposta por Koukaras, 2012. A consolidação das nanopartículas ocorre pelo entrecruzamento dos grupos negativos do TPP (OH⁻, P₃O₁₀⁵⁻) com os grupos aminos positivamente carregados da quitosana (NH³⁺).

As nanofibras de celulose foram extraídas de palha de soja segundo procedimento descrito em Martelli-Tosi et al., 2016. Os filmes foram produzidos em batelada fazendo uso de sistema de processamento da Mathis (MARTELLI et al., 2015). As formulações foram preparadas a partir de 15% em peso de massa de purê com 5% (w/w) de glicerol como plastificante e incorporações de nanopartículas (Np) e de fibras (Nf), em base seca, conforme concentrações dispostas na Tabela 1.

Tabela 1. Formulações para o processamento de filmes de purê de papaia

Filme	Np (%wt)	Nf (%wt)
M15	0	0
M15_Np0.1	0.1	0
M15_Np0.2	0.2	0
M15_Nf0.1	0	0.1
M15_Nf0.2	0	0.2

As propriedades mecânicas foram obtidas por deformação uniaxial em texturômetro TA.XT Plus e os valores de permeação ao vapor de água determinados pelo método do copo segundo a norma ASTM E96-92. Todos os experimentos foram realizados em triplicata.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 estão representados de forma gráfica os valores de tensão de ruptura e de alongação conforme obtidos nos ensaios de tração realizados nos filmes deste trabalho. A formulação de 15% de polpa sem aditivos mostrou-se extremamente frágil impossibilitando qualquer medida mecânica. A incorporação de nanoreforços (na concentração de 0.1 e 0.2% em base seca) conferiu manuseabilidade com pouca alteração, contudo, na plasticidade (% de alongamento) Para adições de 0.2%, observa-se uma tendência de aumento da plasticidade contudo dentro de alto desvio de resultados. O aumento do teor de nanofibras resulta em uma melhora nas tensões de ruptura, a despeito de uma redução na alongação. Análises microscópicas indicam que tanto as nanopartículas de quitosana como as nanofibras e celulose apresentam boa dispersividade, com fortes interações com a matriz celulósica em função de suas similaridades estruturais (BARROS, 2016).

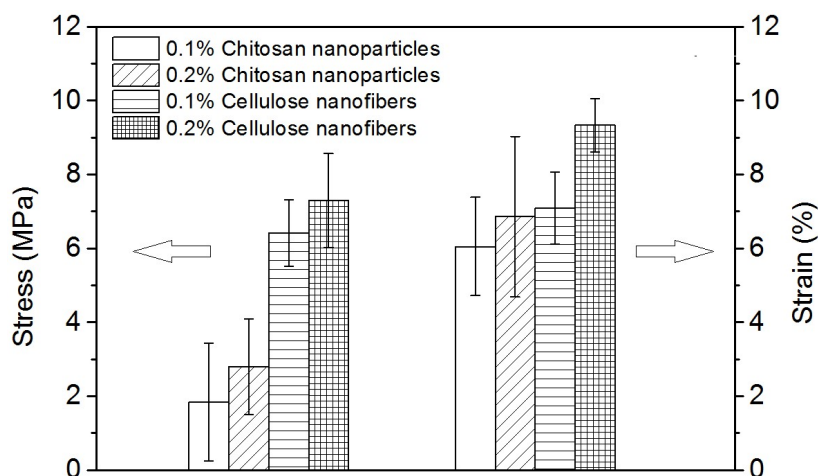


Figura 1. Valores de tensão e deformação para as diferentes concentrações de nanoreforços adicionados ao filme de polpa de mamão.

Com respeito à redução da permeação ao vapor de água, as fibras se mostraram mais eficientes que as nanopartículas para uma mesma quantidade de adição. O melhor desempenho foi obtido para a incorporação de 0.2% de nanofibras resultando em uma redução superior a 60% (de 3,50 para 1,38 $\text{gmm/m}^2\text{hkPa}$) com respeito às medidas nos filmes sem reforços. Essa redução é atribuída ao aumento da tortuosidade decorrente da distribuição isotrópica das fibras, associado a uma maior razão de aspecto.

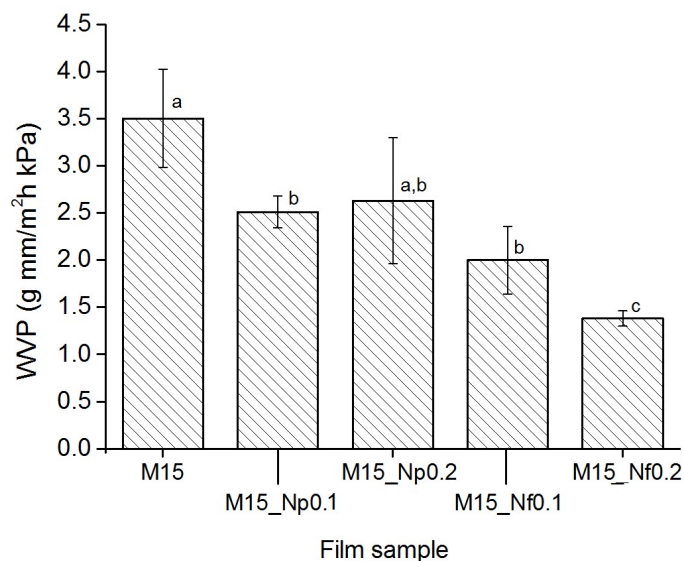


Figura 2. Medidas de permeabilidade ao vapor de água (WVP) em função do tipo e concentração do nanoreforço adicionado.

4 CONCLUSÃO

Com base nas medidas realizadas neste trabalho, podemos concluir que:

- Os dois preenchimentos avaliados (nanopartículas e fibras) melhoram as propriedades mecânicas, mas as fibras apresentam-se mais eficientes no aumento da resistência à tração, além de conferir certa plasticidade nos filmes a base de polpa de mamão;

- As fibras também se mostraram mais eficiente na redução dos valores de permeação ao vapor de água (WVP), com significativa redução quando comparado aos valores medidos para filmes sem incorporação dos nanoreforços. As nanopartículas de quitosana embora também confirmem uma redução nos valores de permeação, estes são inferiores aos medidos para as mesmas concentrações de nanofibras.

AGRADECIMENTOS

Os autores são gratos ao Programa de Pós-graduação em Biotecnologia da UFSCar, à CAPES pela concessão de bolsa e a Rede AgroNano por auxílios recebidos.

REFERÊNCIAS

AZEREDO, H.M.C., MATTOSO, L.H.C., WOOD, D., WILLIAMS, T.G., AVENA-BUSTILLOS, R.J, MCHUGH, T.H. Nanocomposite edible films from mango puree reinforced with cellulose nanofibers. *Journal of Food Science*, v.74, n.5, p.N31-N35, 2009.

BARROS, T.T Produção e caracterização de filmes de polpa de mamão com adições de nanoestruturas, processados em modo batelada. Dissertação de Mestrado, Universidade Federal de São Carlos, UFSCar, São Carlos, 2016.

KOUKARAS, E.N. Insight on the formation of chitosan nanoparticles through ionotropic gelation with tripolyphosphate. *Molecular Pharmaceutics*, v.9, n.10, p. 2856-2862, 2012.

MARTELLI, M.R., BARROS, T.T., MOURA, M.R., MATTOSO, L.H.C., ASSIS, O.B.G. Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water vapor permeability of banana puree films. *Journal of Food Science*, v.78, n.1, p.N98-N104, 2013.

MARTELLI, M.R.; BARROS, T.T.; ASSIS, O.B.G. Produção de filmes plásticos a partir de polpa de frutas sobremaduras. *Revista Brasileira de Produtos Agroindustriais*, v. 17, n. 3, p. 301-308, 2015.

MARTELLI-TOSI, M.; TORRICILLAS, M.S.; MARTINS, M.A.; ASSIS, O.B.G.; TAPIA-BLACIDO, D.R. Using commercial enzymes to produce cellulose nanofibers from soybean straw. *Journal of Nanomaterials*, v. 2016, Article ID 8106814, p. 1-10, 2016.

SILVEIRA, E. Embalagens verdes. *Pesquisa FAPESP*, n. 242, edição de abril, pp. 73-75, 2016.