

Caracterização de filmes nanocompósitos para fotoproteção em frutas

Laiane Keylla Silva Gomes¹; Douglas de Britto²

Resumo

Muitos polissacarídeos e seus derivados possuem propriedade filmogênica que, aliada à propriedade de barreira e reflexiva de nanocargas, formam filmes nanocompósitos com potencial de aplicação como fotoprotetores em frutos. O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar filmes nanocompósitos (NC) para posteriormente serem aplicados em frutos. Os filmes NC foram obtidos a partir de galactomanana e nanocargas inorgânicas de argilominerais, caracterizados por microscopia óptica, microscopia eletrônica de varredura, permeabilidade ao vapor de água, ângulo de contato e colorimetria. Os resultados indicaram que a melhor formulação foi a montmorilonita isolada e a hidroxiapatita pura que apresentou a melhor distribuição de nanocargas. Desta forma, estas formulações apresentaram qualidades ideais para aplicação como revestimento fotoprotetor.

Palavras-chave: galactomanana, hidroxiapatita, montmorilonita, nanocargas.

Introdução

A região do Vale do São Francisco é caracterizada pela produção agroindustrial em larga escala com inúmeros produtores de uvas e mangas, sendo esta última, frequentemente acometida pelos danos de queimaduras solares. Se o dano for leve, a queimadura de sol produzirá pontos descoloridos ou amarelados na superfície dos frutos e nos casos mais graves, a casca fica mais espessa, na tonalidade marrom-amarelada ou preta, com leves depressões. Com estes aspectos os frutos são pouco comercializáveis. Nesse contexto, uma área que tem despertado bastante interesse é a nanotecnologia aplicada a sistemas de liberação e nanoformulações, baseado nas aplicações voltadas para o agronegócio (Graeff, 2012).

¹Química, mestranda em Ciência dos Materiais – Univasf, Juazeiro – BA.

²Químico, D.Sc. em Química, pesquisador Embrapa Semiárido, Petrolina, PE, douglas.britto@embrapa.br.

Os filmes nanocompósitos (NC), com matriz polimérica de galactomanana reforçados com nanopartículas inorgânicas (caulinita, vermiculita, hidroxiapatita, montmorilonita) são alternativas potenciais como fotoproteção em frutos. Galactomananas (GLM) são polímeros naturais encontrado no endosperma de plantas leguminosas, como algaroba [*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C.]. Pesquisas recentes têm mostrado a aplicabilidade na formulação de filmes por causa de sua capacidade de formar soluções viscosas a baixas concentrações e ser necessário apenas água para sua preparação (Cerqueira et al., 2011).

O objetivo deste trabalho foi obter e caracterizar filmes NC com matriz de galactomanana adicionados de nanopartículas minerais por meio das propriedades ópticas, colorimetria, permeabilidade ao vapor de água e ângulo de contato.

Material e Métodos

As cargas inorgânicas empregadas foram caulinita, montmorilonita, vermiculita e hidroxiapatita. A caulinita (C) e solo argiloso com alto teor de montmorilonita foram doados por pesquisadores da Embrapa Semiárido. Do solo argiloso foi extraída a montmorilonita isolada (MI) de acordo com as recomendações do *Manual de métodos de análise de solo* (Donagema et al., 2011). Foi utilizada também montmorilonita (MC), obtida comercialmente.

A carga de vermiculita (V) foi proveniente da empresa Urimama Mineração. A hidroxiapatita sintetizada (HS) foi obtida a partir de soluções de nitrato de cálcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ e fosfato ácido de amônio $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ em concentrações estequiométricas (Cruz et al., 2014). Também foi obtido hidroxiapatita a partir de cascas do ovo de galinha (HC) (Gomes et al., 2012).

Os filmes NC foram preparados de acordo com a técnica de “*casting*”. Para isso pesou-se 125 mg de GLM extraída da semente de algaroba e dissolveu-se em 25 mL de água com as cargas inorgânicas a 0,1%. A solução foi depositada numa placa de Petri 90x15 mm. Após a evaporação do solvente, à temperatura ambiente, os filmes foram destacados para realizar as caracterizações.

Para a caracterização morfológica, utilizou-se filmes medindo 10x10 mm, colocados sob a lâmina de vidro e avaliados por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As cores dos filmes foram aferidas conforme os parâmetros luminosidade (L^*), saturação (C^*) e o ângulo de tonalidade (h) em três regiões do filme com o uso de um colorímetro.

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente em um dessecador contendo sílica gel (umidade relativa = 47%). Os filmes foram dispostos em forma de disco com 30 mm de diâmetro, na parte superior em células contendo 20 mL de água, formando uma membrana de modo a garantir que a difusão de umidade ocorresse exclusivamente através dos filmes. Cada célula foi pesada em balança analítica, a cada 24 horas, durante 7 dias consecutivos.

Para a caracterização de ângulo de contato foram cortados retângulos medindo 1x5 cm dos filmes e avaliados em um equipamento de captura da imagens de gotículas de água (~5 μ L) na superfície do filme. Os ângulos de contato foram determinados por software de análise de imagem em triplicata.

Resultados e Discussão

As amostras de filmes NC compostos de GLM+MI (Figura 1A) e GLM+HS (Figura 1B) se destacaram por apresentar maior uniformidade na distribuição das partículas na matriz polimérica avaliados na microscopia óptica. O filme com nanopartículas (NPs) de HC também apresentou uma distribuição homogênea (Figura 1C), sendo um indicativo de formação de filmes adequados para o revestimento de frutas. Este filme NC tem a vantagem das NPs serem obtidas a partir de rejeitos domésticos como a casca do ovo de galinha.

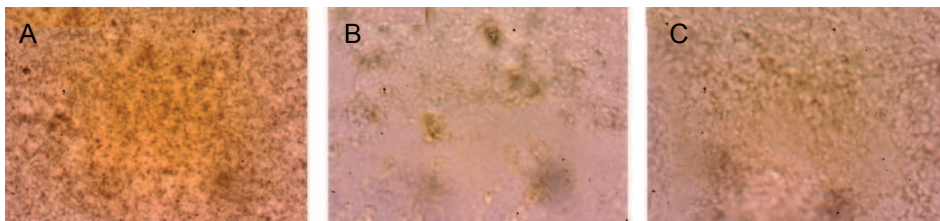


Figura 1. Microscopia óptica (MO) de filmes (A) com NPs de montmorilonita isolada, (B) com NPs de hidroxiapatita sintética e (C) com NPs de hidroxiapatita da casca do ovo de galinha.

Essa homogeneidade da NPs na matriz polimérica de GLM foi confirmada por meio da micrografia dos filmes (Figura 2), denotando um aumento superficial com a aplicação de nanocargas de montmorilonita e hidroxiapatita.

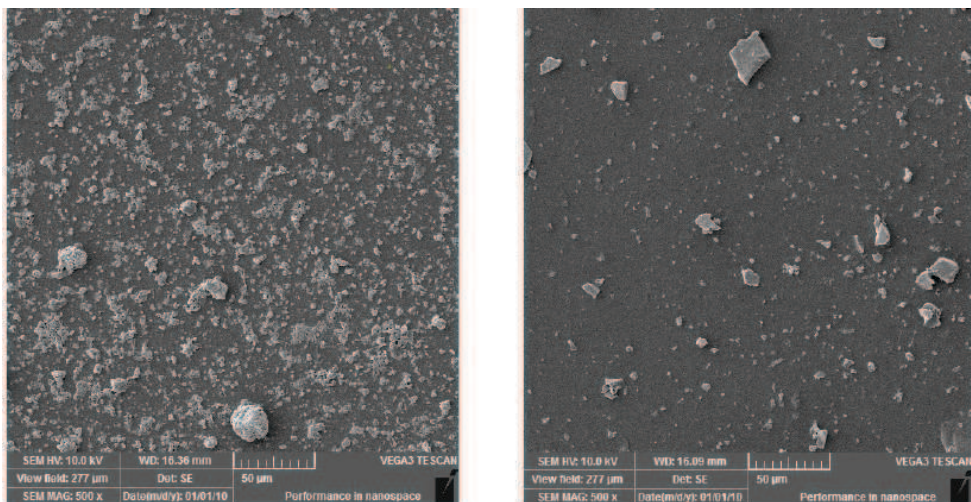


Figura 2. Micrografias dos filmes (A) NPs de montmorilonita isolada e (B) NPs hidroxiapatita da casca do ovo de galinha.

As características de transparência e opacidade da cor estão diretamente ligadas ao aspecto visual do filme e provém da morfologia da estrutura química relacionada com o peso molecular do material. Por meio da avaliação dos dados colorimétricos, observa-se que os filmes de GLM+MI e GLM+V apresentaram as maiores variações nos valores dos parâmetros DL^* , DC^* e Dh (Tabela 1). Portanto, os filmes baseados nestes dois componentes são os que apresentarão maiores variações na cor do fruto quando revestido.

Tabela 1. Dados da variação colorimétrica ($n=3$) em relação à amostra de calibração ($L^* = 94,1$, $C^*=4,01$ e $h=100,02$) para os filmes de galactomanana pura e nanocompósitos.

Parâmetros	GLM	HC	HS	MI	MC	C	V
ΔL^*	$0,7 \pm 0,2$	$0,94 \pm 0,07$	$-0,26 \pm 0,05$	$5,290 \pm 0,008$	$0,6 \pm 0,3$	$0,3 \pm 0,2$	$5,7 \pm 0,1$
ΔC^*	$-1,3 \pm 0,1$	$-5,7 \pm 0,2$	$-1,2 \pm 0,3$	$-14,08 \pm 0,01$	$-1,92 \pm 0,08$	$-1,8 \pm 0,1$	$-5,52 \pm 0,04$
Δh	$0,52 \pm 0,03$	$-2,8 \pm 0,1$	$1,23 \pm 0,06$	$6,25 \pm 0,02$	$2,8 \pm 0,5$	$2,16 \pm 0,03$	$8,2 \pm 0,4$

Pela análise de ângulo de contato dos filmes observa-se que a adição de nanocargas, aumentou o valor do ângulo, exceto o filme com nanocargas de caulinita (Figura 3). Isto é indicativo de que a introdução de nanocargas deixou o filme mais hidrofóbico em relação ao filme de GLM pura. Esta mudança pode ser vantajosa para a aderência do filme à superfície da casca do fruto, que também apresenta caráter hidrofóbico decorrente da presença de componentes apolares (Britto et al., 2012).

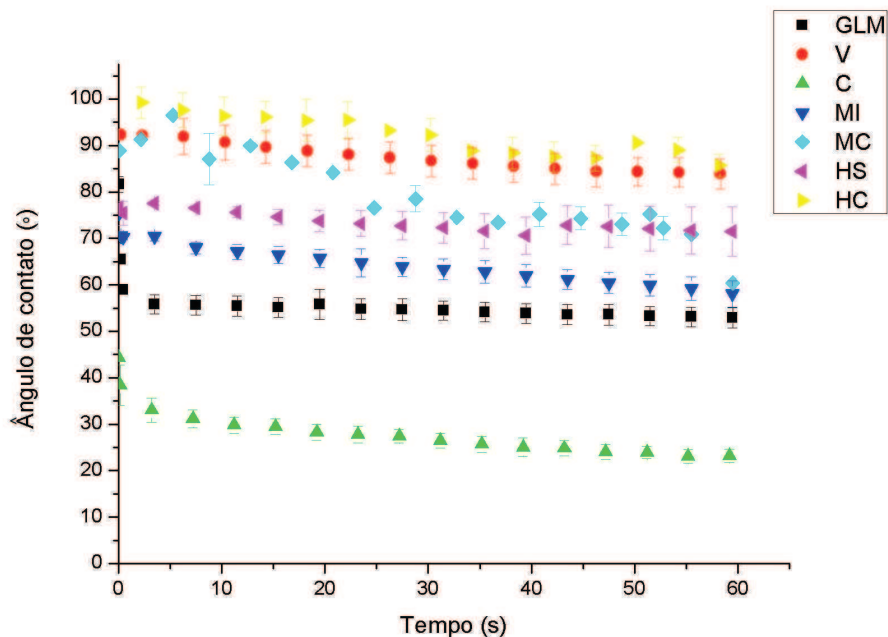


Figura 3. Média dos ângulos de contato (n=3) dos filmes de GLM e dos nanocompósitos.

Avaliando-se os dados iniciais, percebe-se que a adição de nanocargas aumenta substancialmente a permeabilidade dos filmes (Tabela 2). Esse aumento pode ser atribuído à formação de pequenos poros, que geram caminhos livres para a difusão do vapor no filme nanocompósitos (Carvalho et al., 2013).

Tabela 2. Dados preliminares da permeabilidade ao vapor de água dos filmes.

Amostras	PVA (g.mm/KPa.d.m2)	PVA (%)
GLM	0,3	32,9
HC	2,0	202,7
HS	1,6	155,2
MI	0,8	77,6
MC	1,0	99,5
C	1,6	160,5
V	1,4	143,8

Conclusão

Os resultados indicam boa dispersão das nanocargas na matriz filmogênica de galactomanana com baixo impacto na mudança de coloração, exceto para as amostras de montmorilonita e vermiculita. No geral, a adição de nanocargas tronou a superfície do filme mais hidrofóbica, mas, ao mesmo tempo, permitiu maior transmissão de vapor de água.

Agradecimentos

À Rede AgroNano, pelo apoio financeiro.

Referências

- BRITTO, D.; SANTOS, M. F.; ASSIS, O. B. G. Chitosan solutions with different degrees of acetylation as coating on cut apple. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, n. 1, p. 15-21, 2012.
- CARVALHO, L. H.; COSTA, R. B.; COUTINHO, M. G. F.; SILVA, E. M.; CANEDO, E. L. Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/bentonita. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 108-114, 2013.
- CERQUEIRA, M. A.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A.; VICENTE, A. A. Galactomannans use in the development of edible films / coatings for food applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 12, p. 662-671, 2011.
- CRUZ, L. A.; SCIENA, C. R.; CORREA, D. S.; PARIS, E. C. Síntese por coprecipitação de nanopartículas de hidroxiapatita e óxido cúprico para aplicação no agronegócio. In: SIMPÓSIO NACIONAL DE INSTRUMENTAÇÃO AGROPECUÁRIA, 2014, São Carlos. **Inovação e mercado: anais**. São Carlos: Embrapa Instrumentação, 2014. p. 439-442.
- DONAGEMA, G. K.; CAMPOS, D. V. B. de; CALDERANO, S. B.; TEIXEIRA, W. G.; VIANA, J. H. M. (Org.). **Manual de métodos de análise de solo**. 2. ed. Rio de Janeiro: Embrapa Solos, 2011. (Embrapa Solos. Documentos, 132).
- GOMES, L. C.; DI LELLO, B. C.; CAMPOS, J. B.; SAMPAIO M. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, São Paulo, v. 58, n. 348, p. 448-452, 2012.
- GRAEFF, C. **Nanotecnologia ciência e engenharia**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.