

Quadro 1. Parâmetros do modelo de Peleg^a dos filmes e laminados de amido de aveia.

Umidade Relativa (%)	FILME			LAMINADO		
	Plastificante			Plastificante		
	Glicerol	Sorbitol	Ureia	Glicerol	Sorbitol	Ureia
11						
k_1	158,80	472,05	290,95	586,38	2771,53	1697,89
k_2	43,69	81,13	43,89	79,56	497,39	211,62
R ²	0,97	0,99	0,98	0,98	0,98	0,99
32						
k_1	69,11	417,39	145,72	550,79	2892,82	1378,40
k_2	19,68	22,74	19,71	35,41	235,75	94,86
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
57						
k_1	91,82	200,22	99,89	193,55	969,24	603,16
k_2	9,98	9,17	8,89	7,83	14,33	11,02
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
76						
k_1	40,24	45,42	45,33	130,37	340,99	260,73
k_2	5,26	5,85	6,32	4,70	5,62	4,86
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99
90						
k_1	74,30	99,94	67,71	90,36	132,09	128,17
k_2	3,70	4,02	3,66	3,02	3,07	2,98
R ²	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99	0,99

$a M(t) = m_0 + (t/(k_1 + k_2t))$, onde M_t é a umidade após o tempo, m_0 é o conteúdo de umidade inicial, k_1 é a constante de velocidade de Peleg ($h / (g \text{ água} / g \text{ sólidos})$) e k_2 é a constante de capacidade de Peleg ($g \text{ água} / g \text{ sólidos}$).

4 CONCLUSÃO

A presença dos lipídios nativos não foi suficiente para evitar as alterações na sorção de água frente às diferentes condições ambientais. Os biomateriais plastificados com glicerol apresentaram maior velocidade e capacidade de sorção de água. O processo de extrusão resultou na formação de estruturas mais abertas ou fragmentadas, o que é confirmado pela maior capacidade de sorção de água.

REFERÊNCIAS

- GALDEANO, M.C.; MALI, S.; GROSSMANN, M.V.E.; GARCÍA, M.A. Effects of plasticizers on the properties of oat starch films. *Materials Science & Engineering*, v.29, p.532-538, 2009.
- LIM, W.J.; LIANG, Y.T.; SEIB, P.A.; RAO, C.S. Isolation of oat starch from oat flour. *Cereal Chemistry*, v.69, n.3, p.233-236, 1992.
- MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. ; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. *Semina: Ciências Agrárias*, v. 31, p. 137-156, 2010.
- PELEG, M. An empirical model for the description of moisture sorption curves. *Journal of Food Science*, v.53, p.1219-1216, 1988.
- SOUZA, R.C.R.; ANDRADE, C.T. Investigação dos processos de gelatinização e extrusão de amido de milho. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.10, n.1, p.24-30, 2000.

ANÁLISES MICROSCÓPICAS DE BLENDAS DE QUITOSANA-EXTRATO ETANÓLICO DE CASCA DE PEQUI

*Caroline A. Breda¹, Daniella L. Morgado², Marta C. T. Duarte³, Odilio B. G. Assis²

¹ Depto de Ciência de Alimentos, Faculdade de Engenharia de Alimentos, UNICAMP. ² Embrapa Instrumentação. ³ Divisão de Microbiologia, Centro Pluridisciplinar de Pesquisas Químicas, Biológicas e Agrícolas, UNICAMP.

*carol_breda@yahoo.com.br

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos.

Resumo

Filmes obtidos por *casting* a partir de formulação de quitosana e extrato etanólico de casca de pequi, na proporção 50:50 (v/v), foram caracterizados por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). As análises por AFM revelaram que a topografia da blenda quitosana-extrato apresenta uma maior rugosidade na superfície, possivelmente devido à diferença de evaporação do solvente em cada componente. Análises por MEV contudo, mostram uma estrutura relativamente homogênea, com ausência de formação aparente de fases, embora com algumas trincas principalmente para o filme misto sugerindo a possível necessidade de plastificante para a melhoria das propriedades mecânicas.

Palavras-chave: Blendas poliméricas; *Caryocar brasiliense*; Filmes comestíveis; Quitosana.

AFM AND SEM ANALYSES OF CHITOSAN-ETHANOLIC EXTRACT OF PEQUI PEEL BLEND

Abstract

Films processed by casting from a mixture of chitosan and ethanolic extract of pequi peel, in the proportion of 50:50, were characterized by atomic force microscopy (AFM) and by scanning electron microscopy (SEM). The AFM analyses reveal a more irregular topography in the blended chitosan-extract film with elevated roughness values, what is supposed to occur due to the different solvent evaporation from each component. SEM observations however, showed a relatively regular structure in both films, with apparent absence of phase formation, though some cracks are visualized, mainly for the blended film suggesting the necessity of plasticizer addition in order to improve the mechanical properties.

Keywords: Polymeric blends; *Caryocar brasiliense*; Edible films, Chitosan

1 INTRODUÇÃO

A produção e caracterização de filmes comestíveis a partir de biopolímeros é uma área em franca expansão cujos interesses estão voltados na agregação de características como biodegradabilidade, baixo custo e potencial emprego na conservação e indústria de alimentos (GIOSAFATTO et al., 2014). Além de proporcionarem efeito de barreira, esses filmes podem atuar como sistemas de transporte de aditivos sintéticos ou naturais, como os extratos vegetais (SILVA-WEISS et al., 2013).

Recentemente, o uso de extratos vegetais como agentes conservantes vem ganhando atenção devido às suas propriedades antibacteriana, antifúngica e antioxidante (DE RODRÍGUEZ et al., 2011), no entanto, ainda são escassos os trabalhos que apliquem e caracterizem os conservantes extraídos de espécies nativas do cerrado brasileiro. Dentre essas espécies, o pequi (*C. brasiliense*) apresenta grande potencial comercial. Seu fruto já é plenamente empregado na alimentação e a extração de seus óleos tem sido utilizada na elaboração de cosméticos (AMARAL et al., 2014), contudo, as suas cascas, cujo rendimento corresponde a 80% do peso total, usualmente são descartadas após o processamento.

Assim, o objetivo do presente trabalho foi o de elaborar filme de quitosana acrescido de extrato etanólico da casca do pequi e, nesta etapa, caracterizá-lo estruturalmente por microscopia de força atômica (AFM) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Obtenção do extrato etanólico

O extrato foi obtido a partir da mistura de 10 g das cascas de pequi secas e reduzidas em pó, com 500 mL de etanol absoluto, seguido de agitação a 200 rpm em agitador tipo mesa rotatória a 25 °C durante 3 horas. Decorrido este período, o extrato foi filtrado e o resíduo resultante reextraído como anteriormente. Por fim, o material resultante da segunda extração foi lavado com 250 mL de etanol e os filtrados combinados e evaporados a vácuo a 30 °C, até total volatilização do solvente, levando à obtenção do extrato seco.

2.2 Preparo dos géis e filmes

A soluções dos filmes comestíveis foram preparadas a partir da dissolução de quitosana de média massa molar (Sigma) na concentração previamente estabelecida de 4 g/L em ácido acético a 1% (v/v), seguidos de agitação por um período de 18 h a 25 °C. A formulação do filme acrescido de extrato foi produzida a partir da mistura do gel com extrato da casca do pequi (2 mg/mL) previamente solubilizado em água destilada e homogeneizado em ultrassom por 3 minutos. Após a adição do extrato, a mistura foi homogeneizada por 30 minutos em agitador magnético.

Os filmes foram processados pela técnica de *casting*, na qual 20 mL de cada solução foram dispostos em placas de Petri de polipropileno com 5,5 cm de diâmetro e submetidos à secagem espontânea na temperatura ambiente por cerca de 10 dias e posteriormente destacados manualmente. Os reagentes empregados neste trabalho foram adquiridos da Synth.

2.3 Análises das superfícies por AFM e MEV

As avaliações morfológicas foram realizadas diretamente nos filmes utilizando um AFM Veeco, Dimension V, em áreas aleatórias de 5,0 µm x 5,0 µm em modo intermitente. Utilizou-se o programa Gwyddion v. 2.36 no processamento e análise das imagens. Para o MEV as amostras foram metalizadas com ouro e observadas em microscópio Jeol JSM-6510LV.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As imagens topográficas geradas por AFM dos filmes resultantes estão apresentadas na Figura 1 (A e B). Pode-se observar que o filme contendo apenas quitosana (A) apresenta uma superfície com aspecto rugoso, porém com irregularidades homogêneas e variações de altura não muito acentuadas (pico máximo a 35 nm). A análise da rugosidade média quadrática da área varrida resulta em um valor de RMS = 2,36 nm. Para a blenda (quitosana-extrato) análise em área similar apresenta uma menor homogeneidade com flutuações de altura até 106 nm e maior rugosidade média quadrática RMS = 8,90 nm, ou seja, aproximadamente 4 vezes superior à medida realizada para o filme de quitosana pura.

As fotomicrografias obtidas por MEV, dispostas na Figura 2, apresentam a aparência geral de um filme de quitosana e da blenda em duas ampliações distintas. Observa-se que ambos os filmes em baixa ampliação (A e C), apresentam superfícies bastante homogêneas com algumas pequenas irregularidades, provavelmente decorrentes do contato e cura dentro do molde ou da formação de bolhas durante a evaporação do solvente.

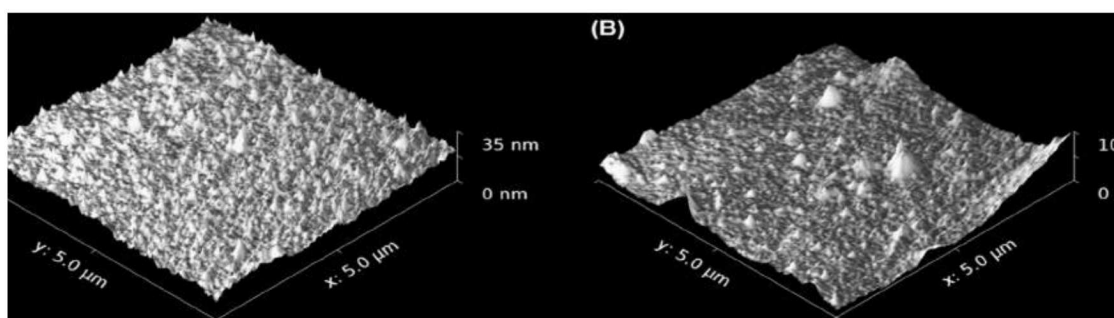


Figura 1. Imagens topográficas por AFM típicas obtidas nos filmes de quitosana (A) e blenda quitosana-extrato (B) (área de 5 x 5 µm).

Para um aumento maior (B e D) já se torna possível observar algumas trincas na matriz, mais intensas na formulação mista, o que pode indicar a necessidade futura da adição de plastificante para a formação de um filme com melhores propriedades mecânicas.

De um modo geral, embora as análises por microscopia atômica mostrem que a superfícies variam com incorporação do extrato etanólico, não ficam evidenciadas a formação ou separação de fases quando observadas por microscopia eletrônica. Esses resultados estão em concordância com o trabalho de Gniewosz et al. (2014), o qual mostra que os extratos vegetais são compatíveis com matrizes à base de hidrocolóides.

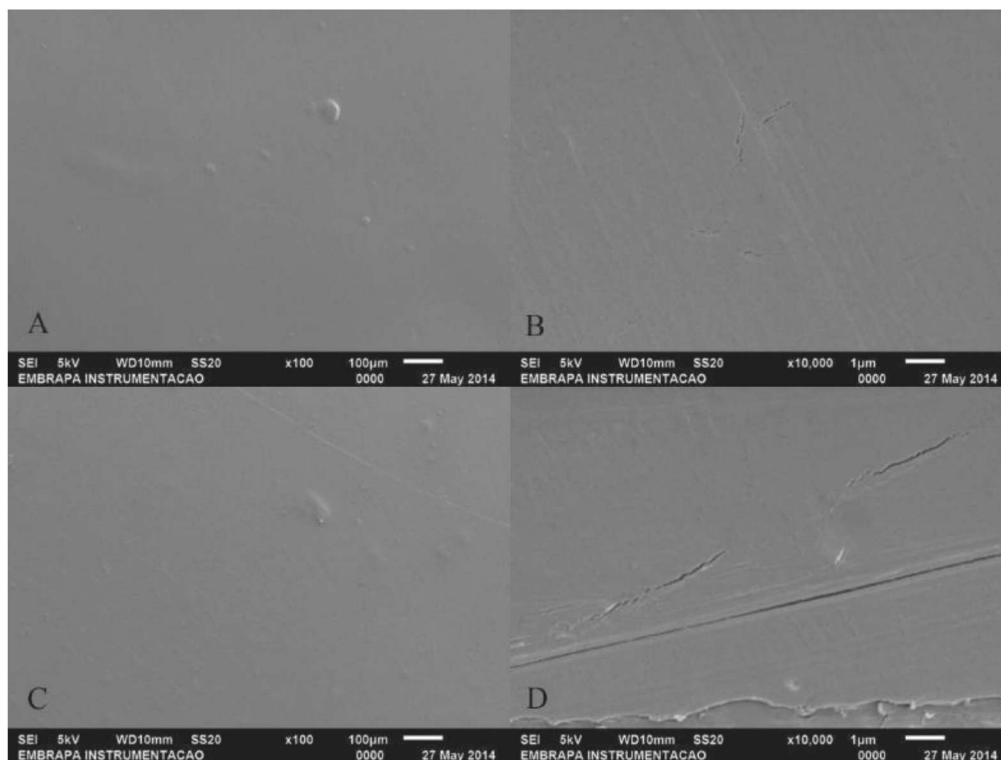


Figura 2. Fotomicrografias MEV das superfícies de filmes de quitosana (A e B) e da blenda com extrato da casca de pequi (C e D), em ampliações distintas (100 e 10.000x).

4 CONCLUSÃO

Filmes processados a partir de misturas de quitosana e extrato etanólico de casca de pequi apresentam, segundo análises microscópicas, uma estrutura regular com algumas diferenças com respeito à topografia das superfícies. Os filmes combinados resultam em uma superfície mais rugosa e uma maior densidade de trincas, sugerindo uma provável necessidade de adição de plastificantes para a melhoria das propriedades mecânicas. De uma forma geral não foram detectadas formação ou separação de fases entre os compostos. A pesquisa encontra-se em estágio inicial e demais análises estão em fase de realizações para uma plena caracterização dessas blendas e definições de potenciais aplicações.

AGRADECIMENTOS

À Fundação de Amparo à Pesquisa do Estado de São Paulo pela concessão de bolsa à primeira autora (Processo n° 2011/19057-7) e à EMBRAPA (Rede AgroNano).

REFERÊNCIAS

AMARAL, L. F. B.; MORIEL, P.; FOGLIO, M. A.; MAZZOLA, P. G. *Caryocar brasiliense* supercritical extract possesses antimicrobial and antioxidante properties useful for personal care products. *BMC Complementary & Alternative Medicine*, v. 14, n. 73, 2014.

DE RODRÍGUEZ, D. J.; GARCIA, R. R.; CASTILLO, F. D. H.; GONZALEZ, C. N. A.; GALINDO, A. S.; QUINTANILLA, J. A. V.; ZUCCOLOTTO, L. E. M. *In vitro* antifungal activity of extracts of Mexican Chihuahuan Desert plants against postharvest fruit fungi. *Industrial Crops and Products*, v. 34, p. 960-966, 2011.

GIOSAFATTO, C. V. L.; PIERRO, P. D.; GUNNING, P.; MACKIE, A.; PORTA, R. MARINIELLO, L. Characterization of *Citrus* pectin edible films containing transglutaminase-modified phaseolin. *Carbohydrate Polymers*, v. 106, p. 200-208, 2014.

GNIEWOSZ, M.; SYNOWIEC, A.; KRAŚNIEWSKA, K. PRZYBYŁ, J. L.; BĄCZEK, K.; WĘGLARZ, Z. The antimicrobial activity of pullulan film incorporated with meadowweet flower extracts (*Filipendulae ulmariae flos*) on postharvest quality of apples. Food Control, v. 37, p. 351-361, 2014.

LOPES, P. S. N.; PEREIRA, E. B. C.; PEREIRA, A. V.; MARTINS, E. R.; FERNANDES, R. C. Pequi. In: VIEIRA, R. F.; AGOSTINI-COSTA, T. S.; SANO, S. M.; FERREIRA, F. R. (Eds.), Frutas nativas da região Centro-Oeste do Brasil. Embrapa, Brasília, 2010. P. 277-312.

SILVA-WEISS, A.; IHL, M.; SOBRAL, P. J. A.; GOMEZ-GUILLEN, M. C.; BIFANI, V. Natural additives in bioactive edible films and coatings: functionality and applications in foods. Food Engineering Reviews, v. 5, p. 200-216, 2013.

PROPRIEDADES DE BARREIRA DE NANOCOMPÓSITOS PREPARADOS COM POLPA DE GOIABA

*Marcos Vinicius Lorevice^{1,4}, Marcia Regina de Moura², Caio Gomide Otoni^{3,4}, Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁴

¹Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP. ²Departamento de Física e Química, FEIS, UNESP, Ilha Solteira, SP. ³Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP. ⁴LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*marcos.lorevice@gmail.com

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos.

Resumo

Uma alternativa para driblar o alto descarte de embalagens a partir de polímeros derivados do petróleo é a produção de embalagens, filmes de revestimento para alimentos, a partir de polímeros biodegradáveis e de fontes renováveis. Devido às baixas propriedades físicas desses polímeros, nanoestruturas vêm sendo adicionadas à matriz, de forma a incrementar tais propriedades. O trabalho teve como objetivo produzir filmes de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) com polpa de goiaba (PG) e estudar o efeito da adição de nanopartículas de quitosana (NPQS) na permeabilidade ao vapor de água (PVA) de tais filmes. As NPQS foram sintetizadas com dois tamanhos diferentes, ambos inferiores à 400nm. Os filmes foram produzidos por "casting". Para todos os filmes foram feitas medidas de espessura e PVA. Os filmes de HPMC/PG com as NPQS de menor tamanho apresentaram menor PVA devido a maior homogeneidade na dispersão das NPQS na matriz de HPMC/PG. Tais resultados mostram que os nanocompósitos HPMC/PG/NPQS podem ser futuramente aplicados em embalagens para alimentos.

Palavras-chave: Filmes Comestíveis; HPMC; Quitosana; Nanopartículas; Polpa de Goiaba.

BARRIER PROPERTIES OF HIDROXYPROPYL METHYLCELLULOSE EDIBLE FILMS WITH GUAVA PUREE AND CHITOSAN NANOPARTICLES.

Abstract

A novel of preventing the high impact of petroleum-based packaging discard is the production of coatings and films from biodegradable polymers and renewable sources. However, due to the low physical properties of such materials, nanostructures have been added to polymer matrices in order to improve these properties. The goal of this work was to produce edible films from hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) and guava puree (PG) as well as to study the effect of the addition of chitosan nanoparticles (NPQS) in their water vapor permeability (PVA). The NPQS was synthesized in two different sizes, both of them below 400 nm. The films were obtained through casting and were analyzed as to thickness and PVA. The films having HPMC/PG and NPQS of the smallest size showed the best improvement in the barrier properties, demonstrating that the composites HPMC/PG/NPQS can be applied in the production of food packaging with desirable physical properties.

Keywords: Edible Films; HPMC; Chitosan; Nanoparticles; Guava puree.