

ISSN - 2175.8395



Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Caue Ribeiro de Oliveira
Humberto de Mello Brandão
Marlene de Barros Coelho
Daniel Souza Corrêa
Maria Alice Martins

Embrapa

MARTELLI M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. C. H.; 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, N98 – N103, 2013.

MCHUCH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. Hydrophilic edible filmes: Modified prock ness. *Journal of Food Science*, v. 58, p. 890 -903, 1993.

MOURA, M. R. de; AOUADA, F.A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles *Journal of Food Engineering*, v.92, p. 448 - 453, 2009.

OTONI, C. G.; MOURA, M. R de; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V.; SOARES, N. de F. F.; MATTOSO, L. H. C. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. *Food Hydrocolloids*, v.41, p.188-194, 2014.

NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA UTILIZADAS NA MELHORIA DAS PROPRIEDADES MECÂNICAS DE FILMES COMESTÍVEIS

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

O descarte de embalagens de difícil degradação tem motivado pesquisas que produzam embalagens a partir de polissacarídeos por ser biodegradável e de fontes renováveis. Entretanto suas baixas propriedades físico-químicas (mecânica, térmica e de barreira) tem intensificado o estudo na adição de nanoestruturas que incrementem tais propriedades. Deste modo o trabalho teve como objetivo produzir filmes de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) e polpa de goiaba (PG) com nanopartículas (NPs) de quitosana (QS). As NPs de foram sintetizadas por ionização ionotrópica. Os filmes foram produzidos pelo método “*casting*”. As NPs apresentaram dois tamanhos distintos abaixo dos 400 nm. Os filmes com HPMC, PG e NPs se formaram e apresentaram propriedades satisfatórias. Para tais filmes foram feitas análise de tensão máxima de ruptura e de alongação máxima. Os filmes de HPMC, PG e NPs com tamanho menor apresentaram propriedades mecânicas mais satisfatórias, permitindo que estes filmes possam ser aplicados em futuras embalagens de alimentos.

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

MECHANICAL PROPERTIES OF EDIBLE FILMS WITH GUAVA PUREE AND CHITOSAN NANOPARTICLES.

Abstract

The disposal of hardly degradable packaging has motivated novel researches in the development of packaging from polysaccharides due to their renewable and biodegradable properties. However, their low physicochemical properties have encouraged the incorporation of nanostructures that can improve the packaging properties. Then, the goal of this work was to produce edible films from hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) added by guava puree (PG) and chitosan (QS) nanoparticles (NPs). These NPs were synthesized based on the ionic gelation of QS with sodium tripolyphosphate (TPP). The films were obtained through casting. The size of NPs showed two different values, both of them being below 400 nm. The films containing HPMC, PG and NPs displayed good visual and textural properties. The mechanical attributes tensile strength (TM) and elongation at break (E) were determined. The films comprise HPMC, PG and NPs of the smallest size demonstrated the best improvement in the mechanical

properties, denoting a means of producing novel packaging with these materials.

Keywords: Edible films, HPMC, Chitosan, Nanoparticles, guava puree

1 INTRODUÇÃO

O crescimento no consumo de alimentos industrializados e naturais tem levado a um descarte excessivo de embalagens produzidas a partir de polímeros cujas degradação e matéria-prima são limitada. Deste modo, produzir tais embalagens a partir de materiais renováveis e degradáveis tem se mostrado uma boa alternativa para a limitação das embalagens atuais. Biopolímeros, como polissacarídeos de origem vegetal e animal, tais como hydroxypropyl methylcellulose (HPMC) e Quitosana (QS) apresentam características que podem suprir tais limitações, entretanto apresentam propriedades físicas-químicas (mecânicas, térmicas e de barreira) inferiores quando são aplicadas na fabricação de embalagens. (ESPITIA et al. 2014)

Um caminho encontrado tem sido incrementar as propriedades das embalagens biodegradáveis adicionando a estas nanoestruturas – nanopartículas (NPs) - cuja presença, na matriz polimérica, tem aumentado satisfatoriamente tais propriedades (mecânicas, térmicas e de barreira). Trabalhos recentes têm mostrado que a adição de NPs de QS à matriz de polissacarídeos como HPMC incrementou as propriedades mecânicas. Esse resultado ainda foi verificado quando tais NPs de QS foram adicionadas a matrizes de HPMC com polpa de frutas como banana, goiaba e mamão, com objetivo de proporcionar propriedades nutritivas e organolépticas aos filmes (MARTELI et al. 2013; LOREVICE et al. 2012; OTONI et al. 2014).

Sendo assim, o presente trabalho teve como objetivo produzir embalagens, filmes, a partir de uma matriz de HPMC e polpa de goiaba adicionar NPs de QS de modo a estudar o incremento na propriedade mecânica que as NPs podem promover.

2 MATERIAL E MÉTODOS

As NPs de QS foram sintetizadas pelo método de gelatinização ionotrópica com QS e tripoli-fosfato de sódio (TPP), segundo método reportado por CALVO et al (1997) e LOREVICE et al (2014). Foram feitas duas síntese de NPs, tamanhos diferentes a partir de concentrações diferentes de QS. O tamanho das NPs foi analisado no Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc., Irvine, Calif., U.S.A.) O filme controle de HPMC foi preparado utilizando o método “casting” a partir de uma solução de razão 2/98 de HPMC/água. Foi utilizada polpa de goiaba da De Marchi. Filmes constituídos somente de polpa não apresentaram propriedades satisfatórias de modo que o HPMC foi adicionado ao filme controle. As análises mecânicas dos filmes foram realizadas com base no método ASTM D882-975, cortando-os em forma retangular com dimensões controladas. Em seguida, realizou-se o ensaio de tração para obter: a tensão máxima (TM) e alongação máxima (E) de cada um dos filmes.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

As NPQS foram sintetizadas com sucesso, obtendo dois tamanhos distintos para cada concentração de QS utilizada. A partir da Tabela 1, constata-se que a concentração de QS interfere satisfatoriamente no tamanho médio das NPs, uma vez que concentrações mais elevadas aumentam a viscosidade da solução, dificultando a interação entre os precursores das NPs, formando NPs maiores cuja energia de formação é menor, o que torna a formação desta mais favorável. (LOREVICE et al. 2014)

Tabela 1. Valores de tamanho médio para diferentes nanopartículas de Quitosana.

Concentração QS	Tamanho médio e Potencial Zeta das NPs		
	Nanopartículas	Tamanho Médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
0,85mg/mL	NPQS1	250 ± 9	60,3 ± 0,7
1,25mg/mL	NPQS2	351 ± 20	62,0 ± 0,5

Para diferenciar as sínteses, utilizou-se a nomenclatura NPQS e os números 1 e 2.

Os filmes produzidos apenas com PG não se formaram. Sendo assim, o filme controle utilizado foi de HPMC com PG. A adição do HPMC permitiu a formação de filmes com espessura média de $69,0 \pm 5,0 \mu\text{m}$ e com NPs e PG apresentou valores $55,5 \pm 5,5 \mu\text{m}$. Tais filmes apresentaram propriedades satisfatórias quanto à homogeneidade, continuidade e manuseabilidade. A Figura 1 apresenta os valores das propriedades mecânicas de tensão máxima de ruptura (TM) e porcentagem de alongação na ruptura

(E) dos filmes. Consta-se uma diminuição na TM quando se adiciona PG aos filmes. Isso se deve, segundo LOREVICE et al (2012), à existência de açúcares na PG, o que resulta em um efeito plastificante nos filmes, diminuindo as interações secundárias das cadeias do HPMC. Tal diminuição é compensada com a adição de NPs de QS. Segundo MOURA et al. (2009) e LOREVICE et al. (2014), a presença de NPs de QS na matriz de HPMC incrementa as interações intermoleculares entre as cadeias do polímero, tornando assim, a matriz compacta, o que resulta em valores maiores de TM.

O tamanho das NPs influenciou nos valores de TM. As NPs menores se dispersam de forma mais homogênea sobre a matriz, resultando em valores melhores de TM, enquanto as NPs maiores tendem a se aglomerar e formar “sítios”, regiões de aglomerados de partículas, de forma não homogênea, o que resulta em pontos concentradores de tensão, acarretando assim em menores dos valores de TM.

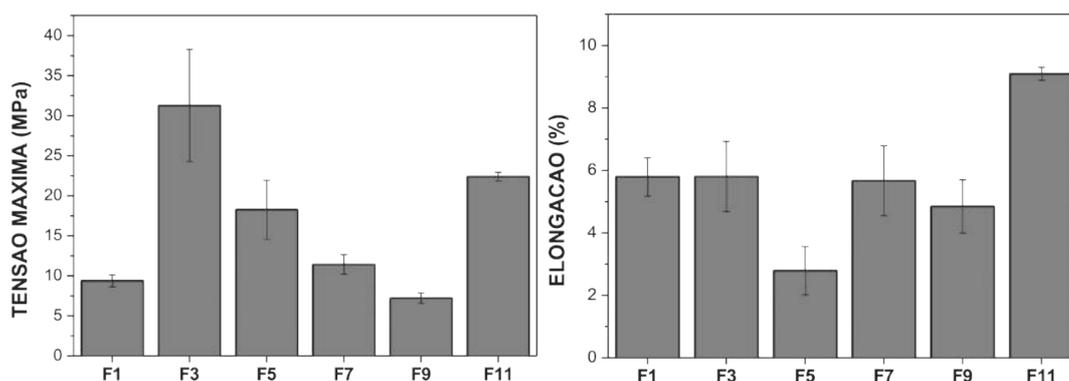


Figura 1. Comparativo de valores de Tensão Máxima e de Elongação de filmes de HPMC e polpa de goiaba contendo ou não NPs de QS: (F1) HPMC+polpa; (F3) HPMC + NPQS1; (F5) HPMC + NPQS2; (F7) HPMC + NPQS1+polpa; (F9) HPMC + NPQS2+ polpa; (F11) HPMC.

Outra propriedade analisada foi a elongação do filme até a ruptura, ou seja, quanto o filme pode se deformar antes que se rompa. Observa-se pela Figura 1 que há uma diminuição na elongação dos filmes tanto quando se adiciona NPs, quando se adiciona PG. A adição de PG aos filmes de HPMC e NPs de QS no trabalho de LOREVICE et al. (2012) resultou em um efeito plastificante nos filmes, em que a TM diminuiu e a elongação na ruptura aumenta.

Nos filmes obtidos neste trabalho, a PG diminuiu a TM, todavia a elongação também sofre uma diminuição, o que ocorre também com a adição de NPs de QS. No caso da adição das NPs, a elongação diminuiu, pois as interações entre as cadeias aumentam, dificultando o escoamento e estiramento dessas cadeias, fraturando o filme sem que este se deforme, tornando assim o filme mais rígido.

No caso da adição de PG, a diminuição da elongação se deve a possíveis interações das hidroxilas dos açúcares da PG com as cadeias do HPMC, que não incrementam a TM, mas tornam o filme pouco suscetível a deformação. A presença de PG na matriz pode tencionar as cadeias do polímero, de forma que qualquer força exercida sobre o filme não seja transferida para estiramento de cadeias, mas para o rompimento dessas, fraturando assim o filme.

4 CONCLUSÃO

As NPs de QS foram sintetizadas com sucesso, obtendo-se dois tamanhos diferentes. Filmes de HPMC e PG se formaram, apresentando propriedades satisfatórias quanto à manuseabilidade, continuidade e homogeneidade.

A incorporação das NPs de QS aos filmes não modificou as características visuais dos filmes. Entretanto aumentou as propriedades mecânicas dos filmes, TM. A elongação não sofreu diminuição com a adição de PG e NPs de QS. Tais resultados demonstram uma boa alternativa para produção de embalagens de alimentos que apresentem propriedades biodegradáveis.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem à FAPESP (Projeto2012/24362-6) pelo auxílio à pesquisa, à Embrapa e DFQ-FEIS-UNESP pela estrutura de pesquisa e aos demais órgãos de fomento e financiamento à pesquisa FINEP/MCT, CAPES, CNPq.

REFERÊNCIAS

ASTM- Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting (1997). D882-97. In Annual book of American Standard Testing Methods. Philadelphia, USA, PA: ASTM.

CALVO, P.; REMUNÁN-LÓPEZ, C.; VILA-JATO, J.L.; ALONSO, M.J. Novel Hydrophilic Chitosan–Polyethylene Oxide Nanoparticles as Protein Carriers Journal Applied Polymer Science, v.63, p.125-132, 1997.

ESPITIA, P. J. P.; DU, W.; AVENA-BUSTILLOS, R. DE J.; SOARES, N. DE F. F.; MCHUGH, T. H. Edible films from pectin: Physical-mechanical and antimicrobial properties - A review. Food Hydrocolloids, v. 35, p.287-296,2014.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Development of Novel Guava Puree Films Containing Chitosan Nanoparticles. Journal of Nanoscience and NanoTechnology, v.12, p.2711 - 2718, 2012.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C. Nanocompósito de polpa de mamão e nanopartículas de quitosana para aplicação em embalagens. Química Nova. No Prelo, 2014.

MARTELLI M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. C. H.; 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, N98 – N103, 2013.

MOURA, M. R. de; AOUADA, F.A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles Journal of Food Engineering, v.92, p. 448 - 453, 2009.

OTONI, C. G.; MOURA, M. R. de; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V.; SOARES, N. de F. F.; MATTOSO, L. H. C. Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films. Food Hydrocolloids, v.41, p.188-194, 2014.

MINIATURIZAÇÃO DE PARTÍCULAS EM NANOEMULSÕES DE CINAMALDEÍDO NA MELHORIA DO DESEMPENHO ANTIMICROBIANO DE FILMES BIOPOLIMÉRICOS ATIVOS

*Caio G. Otoni^{1,2}, Márcia R. de Moura^{1,2,4}, Fauze A. Aouada⁴, Geany P. Camilloto⁵, Renato S. Cruz⁵, Marcos V. Lorevice^{1,6}, Nilda de F. F. Soares³, Luiz H. C. Mattoso^{1,2,6}

¹LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ²PPG-CEM, Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar, São Carlos, SP. ³LABEM, Departamento de Tecnologia de Alimentos, UFV, Viçosa, MG. ⁴Departamento de Física e Química, FEIS, UNESP, Ilha Solteira, SP. ⁵Departamento de Tecnologia, UEFS, Feira de Santana, BA. ⁶PPGQ, Departamento de Química, UFSCar, São Carlos, SP.
*caiogomide@gmail.com

Classificação: Filmes, revestimentos comestíveis e embalagens funcionais para alimentos

Resumo

A crescente demanda por inovação motiva o desenvolvimento de embalagens ativas para alimentos. Cinamaldeído, componente antimicrobiano majoritário do óleo essencial de canela, pode ser liberado por filmes ativos e substituir conservantes sintéticos. O presente trabalho teve por objetivo produzir nanoemulsões de cinamaldeído com partículas de diferentes tamanhos e avaliar este efeito no desempenho antimicrobiano de filmes de pectina e polpa de mamão. Maiores velocidades de agitação reduziram mais o tamanho das partículas. Cinamaldeído exibiu efeito antimicrobiano contra *Escherichia coli*,