

# Preparação e Caracterização de Filmes Nanocompósitos à Base de Galactomanana e Argilominerais para Fotoproteção em Frutas

## Preparation and Characterization of Nanocomposite Films Based on Galactomannan and Clays for Photoprotection in Fruits

---

*Laiane Keylla Silva Gomes<sup>1</sup>; Bráulio de Vilhena Amorim Tostes<sup>2</sup>; Dirliane Santos Duarte<sup>2</sup>; Nelson Cárdenas Oliver<sup>3</sup>; Magnus Dall'Igna Deon<sup>4</sup>; Maria Auxiliadora Coelho de Lima<sup>5</sup>; Douglas de Britto<sup>6</sup>*

### Abstract

The solar radiation is very important for the maturation of the fruit, but its excess can cause damage to the fruit with economical losses. An alternative is to use protective coatings based on natural compounds. For this, nanocomposite (NC) films based on galactomannan as matrix and inorganic loads of kaolinite, vermiculite, hydroxyapatite, and montmorillonite were obtained and characterized, aiming their potentiality as photoprotection in fruits. The techniques used to characterize NC films were transmittance by UV-visible and infrared spectroscopies and mechanical property by stress-strain testing. The best condition was

---

<sup>1</sup>Mestrando em Ciência dos Materiais, Universidade Federal do Vale do São Francisco (Univasf), bolsista Capes, Juazeiro, BA.

<sup>2</sup>Estudante de Licenciatura em Química, IF Sertão Pernambucano, estagiário Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

<sup>3</sup>Engenheiro Mecânico, D.Sc. em Engenharia Mecânica, professor da Univasf, Juazeiro, BA.

<sup>4</sup>Engenheiro-agrônomo, D.Sc. em Solos e Nutrição de Plantas, pesquisador da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

<sup>5</sup>Engenheira-agrônoma, D.Sc. em Fisiologia e Tecnologia, Pós-colheita, pesquisadora da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

<sup>6</sup>Químico, D.Sc. em Química, pesquisador da Embrapa Semiárido, Petrolina, PE.

achieved for NC films load with montmorillonite and hydroxyapatite at 0.1%. Such NC films showed high reduction in transmittance of UV-visible and infrared wavelength and good mechanical properties. In this way, such films are suitable for protective coating.

**Palavras-chave:** polissacarídeo, hidroxiapatita, montmorilonita, algaroba.

**Keywords:** polysaccharide, hydroxyapatite, montmorillonite, mesquite gum.

## Introdução

A radiação solar é a principal fonte de energia para os processos físicos, químicos e biológicos, no entanto, a intensa exposição ao sol de alguns frutos causa danos decorrentes de queimaduras solares que provocam mudanças estruturais e morfológicas, altera a composição do pigmento da superfície, prejudica a fotossíntese, e conseqüentemente, diminui a qualidade da fruta, acarretando em prejuízos para a produção.

Há três tipos básicos queimaduras solares: a necrose que afeta a integridade da membrana celular; o bronzeamento solar que causa perda de pigmentação e queima solar foto-oxidante que ocorre quando os frutos são subitamente expostos à luz solar, resultando em pontos com a coloração branca (RACSKO; SCHRADER, 2012).

Neste contexto, filmes nanocompósitos (NC) são alternativas potenciais como fotoproteção em frutos. Materiais NC têm despertado grande interesse nos últimos anos por causa de sua capacidade em melhorar as propriedades mecânicas e estabilidade térmicas (DONG et al., 2012). Os filmes NC com matriz de polissacarídeo podem ser obtidos a partir de galactomanana, que é um material filmogênico e encontrado no endosperma de plantas como a algaroba (*Prosopis juliflora*). Recentemente, pesquisas têm mostrado que a galactomanana apresenta interessante potencial para ser utilizada na formulação de filmes para embalagens e revestimentos, por causa de suas características 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 mecânicas e ópticas. Com isso, foi possível avaliar a melhor condição de aplicação de revestimento com características fotoprotetiva.

## Material e Métodos

As cargas inorgânicas foram caulinita, montmorilonita, vermiculita e hidroxiapatita. A caulinita (CL) e solo argiloso com teor alto de montmorilonita (MT) foram doados por pesquisadores da Empresa Semiárido. Do solo argiloso foi extraída a MT de acordo com as recomendações do *Manual de métodos de análise de solo* (DONAGEMA, 2011).

As amostras de vermiculita foram provenientes da empresa Urimama Mineração, coletadas em dois pontos distintos, vermiculita oriunda da usina (VU) e vermiculita oriunda do expansor (VE).

As amostras de hidroxiapatita pura (HP) foram sintetizadas 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 sintetizada hidroxiapatita a partir de cascas do ovo de galinha (HC) (GOMES et al., 2012).

Os filmes foram preparados de acordo com a técnica de *casting*. Para isso, pesou-se 125 mg de galactomanana (GLM) extraída da semente de algaroba, dissolvendo-a em 25 mL de água com as cargas inorgânicas, variando-se de 1,0%; 0,5% e 0,1% (m/v).

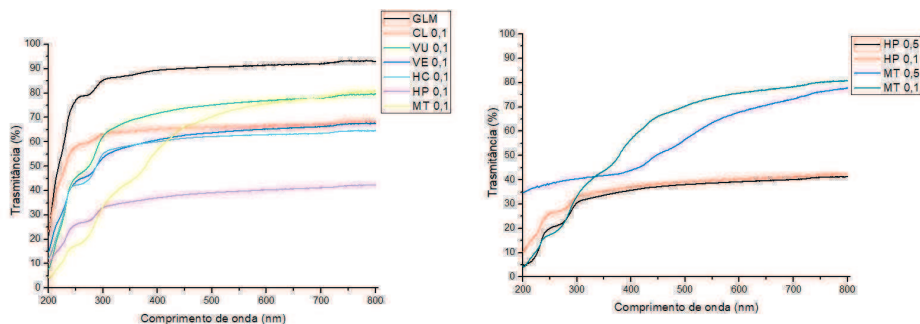
Depois de secos a temperatura ambiente, os filmes foram caracterizados quanto à transmitância em espectrofotômetro UV-visível na faixa de 200 nm a 800 nm e por espectroscopia FTIR na faixa de 4000 nm a 400 nm com oito varreduras e resolução de  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

As propriedades mecânicas foram avaliadas via ensaio mecânico de tração em máquina universal de ensaios DL 10000, com célula de carga com capacidade de 500N, com uma velocidade constante de 5 mm/min e corpo de prova retangular com dimensões 5 mm x 15 mm e espessura variante de 0,013 mm a 0,088 mm com relação a cada filme. Todos os dados obtidos foram tratados com o software Origin 8.0.

## Resultados e Discussão

De um lado, os filmes em concentrações mais elevadas de 0,5% e 1,0% ficaram muito quebradiços em decorrência do excesso de nanocargas. Por outro lado, na concentração de 0,1% o filme ficou homogêneo e com estabilidade dimensional.

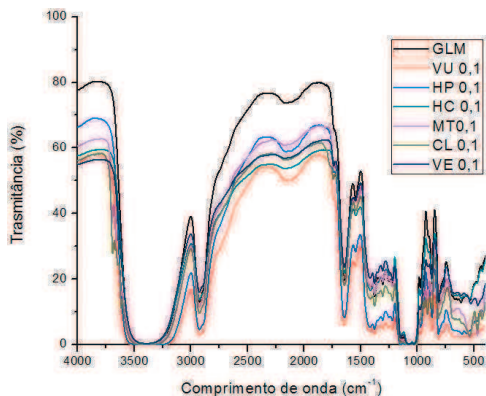
Pela análise da transmitância no UV-visível, todos os filmes NC apresentaram redução de transmitância comparado à GLM pura (Figura 1). No entanto, os filmes NC com cargas de MT e HP (Figura 1), se destacam por apresentar menor transmitância de luz na região da radiação ultravioleta (100 nm a 400 nm), indicando que são nanocargas propícias à obtenção de filmes NC para fotoproteção de frutas.



**Figura 1.** Gráficos da variação da transmitância em função do comprimento de ondas para filmes nanocompósitos de galactomanana (GLM) e argilominerais: caulinita (CL), montmorilonita (MT), vermiculita usina (VU), vermiculita expansor (VE), hidroxiapatita pura (HP) e hidroxiapatita cascas do ovo (HC).

A análise por FTIR é importante em dois aspectos. A princípio é possível quantificar a redução da transmitância na faixa infravermelha e também examinar as interações entre a matriz polimérica e as nanocargas.

Quanto à redução da transmitância, nota-se que houve decréscimo para todos os filmes NC, quando analisados, por exemplo, em  $3.800\text{ cm}^{-1}$  e  $2.000\text{ cm}^{-1}$  (Figura 2). Essa redução foi bem inferior àquela observada na faixa do UV-visível. Isso indica que os filmes NC têm mais eficiência de redução da transmitância na faixa do UV-visível. No entanto, é desejável uma redução maior na faixa do infravermelho, pois este comprimento de onda também pode contribuir para a queimadura e superaquecimento do fruto. Entretanto, a redução da transmitância é proporcional, também, à espessura do filme.

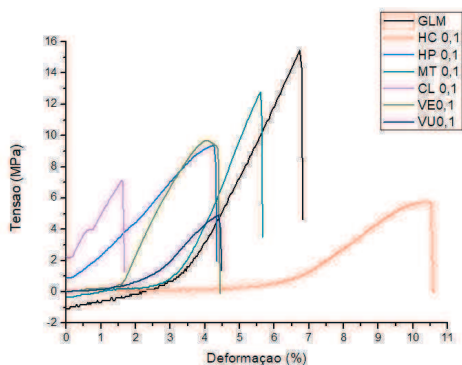


**Figura 2.** Espectro de FTIR para filmes de galactomanana pura NC.

Quanto às bandas de absorção, todos os filmes NC demonstraram um comportamento semelhante com bandas características da galactomanana, com picos na região  $812\text{ cm}^{-1}$  e  $870\text{ cm}^{-1}$ , atribuídas às unidades  $\alpha$ -D-galactopirranose e  $\beta$ -D-manopirranose e ligações glicosídicas, respectivamente (Figura 2).

As bandas na região  $1.190\text{ cm}^{-1}$  são atribuídas à vibração C-O, comuns para polissacarídeos. A região entre  $1.350\text{ cm}^{-1}$  a  $1.450\text{ cm}^{-1}$  está relacionada às deformações simétricas de COH e  $\text{CH}_2$  (FRANCO et al., 2013).

Os ensaios mecânicos indicam que, no geral, a adição de nanocargas, mesmo na condição mais diluída de 0,1%, não resultou em melhoria das propriedades mecânicas do filme NC (Figura 3), pois todos tiveram ponto de ruptura inferior ao filme de GLM pura.



**Figura 3.** Variação da transmitância para os comprimentos de onda em 450 nm e 600 nm em função do tempo de armazenamento para a)  $\text{NP}_{\text{pr}}$  e b)  $\text{NP}_{\text{ex}}$ .

Nanocargas, frequentemente, apresentam melhorias nas propriedades mecânicas do NC, quando comparadas com os polímeros da matriz isolados (RAY; OKAMOTO, 2003). No entanto, os filmes NC compostos de GLM + MT e GLM + HC apresentaram, respectivamente, alta tensão de ruptura e alto valor de elasticidade. Estes configuram, portanto, condições desejáveis para a aplicação como revestimento.

## Conclusão

Dentre as condições avaliadas, os filmes NC com nanocarga de montmorilonita e hidroxiapatita a 0,1% apresentaram maiores taxas de redução da transmitância na faixa do UV-visível e infravermelha e também boas propriedades mecânicas. Estes são, portanto, promissores para aplicação como protetores em frutas.

## Agradecimentos

À Capes, Univasf, Facepe, Rede AgroNano e ao Laboratório de Pós-colheita, da Embrapa Semiárido.

## Referências

- CERQUEIRA, M. A.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A. Galactomannans use in the development of edible films/coatings for food applications. **Trends in Food Science & Technology**, Cambridge, v. 22, n. 12, p. 662-671, 2011.
- CRUZ, L. S.; 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. **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. Embrapa Solos, 2011. 230 p. (Embrapa Solos. Documentos, 132).
- DONG, H.; STRAWHECKER, K. E.; SNYDER, J. F.; ORLICKI, J. A.; REINER, R. S.; RUDIE, A. W. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, Barking, v. 87, n. 4, p. 2488-2495, 2012.
- GOMES, L. C.; LELLO, B. C. D.; 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.

FRANCO, Y. L. L.; MONTAÑO, C. I. C.; ROBINSON, K. G. M.; MENDOZA, J. L.; OZUNA, L. E. R. Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). **Food Hydrocolloids**, Oxford, v. 30, n. 2, p. 656-660, 2013.

RACSKO, J.; SCHRADER, L. E. Sunburn of apple fruit: historical background, recent advances and future perspectives. **Critical Reviews in Plant Sciences**, Boca Raton, v. 31, n. 6, p. 37-41, July 2012,.

RAY, S. S.; OKAMOTO, M. Polymer/layered silicate nanocomposites: a review from preparation to processing. **Progress in Polymer Science**, Oxford, v. 28, n. 11, p. 1539-1641, 2003.