

**Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação Agropecuária
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento**

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio
Anais do V Workshop 2009**

**Odílio Benedito Garrido de Assis
Wilson Tadeu Lopes da Silva
Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Editores**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária
São Carlos, SP
2009**

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação Agropecuária

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
<http://www.cnpdia.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpdia.embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,
Dr. João de Mendonça Naime,
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho
Editoração eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

1ª edição

1ª impressão (2009): tiragem 200

Todos os direitos reservados.

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte,
constitui violação dos direitos autorais (Lei nº 9.610).

CIP-Brasil. Catalogação-na-publicação.
Embrapa Instrumentação Agropecuária

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação
Agropecuária, 2009.

Irregular
ISSN: 2175-8395

I. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

© Embrapa 2009



FILMES NANOCOMPÓSITOS DE PURÊ DE MANGA REFORÇADOS COM NANOFIBRAS DE CELULOSE

Henriette M. C. de Azeredo^{1*}, Luiz H.C. Mattoso², Delilah Wood³, Tara H. McHugh³

¹Embrapa Agroindústria Tropical, 60511-110, Fortaleza/CE, *ette@cpat.embrapa.br

²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, 13560-970, São Carlos/SP

³Agricultural Research Service, Western Regional Research Center, 94710, Albany, CA, USA

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

Resumo

Nanofibras de celulose (NFC) foram adicionadas em diferentes concentrações (até 36 g/100 g) como agente de reforço a filmes comestíveis de purê de manga. As NFC aumentaram a resistência à tração e o módulo de elasticidade, especialmente o último, sugerindo uma boa dispersão de nanofibras na matriz. Além disso, a adição das nanofibras melhorou a barreira dos filmes a vapor de água, e promoveu um ligeiro aumento da T_g . O estudo demonstrou que as propriedades de filmes comestíveis de purê de manga podem ser significativamente melhoradas pela adição de NFC.

Palavras-chave: filmes comestíveis, embalagem, nanotecnologia, frutas tropicais.

Introdução

As embalagens de alimentos geram um enorme volume de lixo não biodegradável, com enorme impacto ambiental. Vários biopolímeros podem ser usados para produção de filmes comestíveis, que podem substituir total ou parcialmente os polímeros sintéticos. Purês de frutas têm sido usados para formação de filmes (SENESI e McHUGH, 2002; ROJAS-GRAÜ et al., 2007), graças à presença de polissacarídeos. No entanto, o uso de filmes comestíveis é limitado pelo fraco desempenho dos biopolímeros em comparação com os polímeros sintéticos, o que pode ser melhorado pela adição de agentes de reforço nanoestruturados. Entre os nanomateriais, destacam-se as nanofibras de celulose (NFC), de baixo custo e boas propriedades mecânicas (PODSIADLO et al., 2005). O objetivo deste trabalho foi o de avaliar os efeitos de NFC sobre as propriedades mecânicas, permeabilidade a vapor de água e temperatura de transição vítrea de filmes de purê de manga.

Materiais e métodos

O purê foi obtido de mangas Keitt. As NFC (Novacel® PH-101) foram fornecidas pela FMC BioPolymer. Diferentes concentrações de NFC (1-36%, p/p, base seca) foram adicionadas ao purê de manga, e as dispersões foram homogeneizadas (6500 rpm, 30 min) usando um Polytron PT 3000 (Brinkmann). Um filme controle foi elaborado apenas com purê de manga. As dispersões filmogênicas foram submetidas a vácuo para remoção de bolhas, e os filmes foram depositados sobre placas de vidro e deixados para secar (16 h, 22°C, 42% UR). Amostras dos filmes foram cortadas e destacadas da superfície, e estocadas sob refrigeração até as análises.

As dimensões das CNF foram medidas por microscopia eletrônica de transmissão, e os filmes foram visualizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os detalhes dos métodos foram descritos em AZEREDO et al. (2009). As propriedades mecânicas (resistência à tração – RT;

elongação na ruptura – ER; e módulo de elasticidade – ME) foram medidos segundo o método D882-97 (ASTM 1997), usando um Instron 55R4502 com célula de carga de 100 N. A permeabilidade a vapor de água (PVA) foi medida segundo McHUGH et al. (1993). A temperatura de transição vítrea (T_g) foi medida por calorimetria diferencial de varredura usando um mDSC 2910 (TA Instruments), de -40°C a 40°C , com taxa de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$.

Os efeitos das NFC foram avaliados por comparação das médias das propriedades de filmes com diferentes níveis de NFC (Tukey, $p < 0,05$).

Resultados e discussão

As dimensões médias das NFC foram: 82,6 nm de comprimento e 7,2 nm de diâmetro, resultando em uma razão de aspecto de 11,5. A Fig. 1 apresenta a ultraestrutura de filmes de purê de manga sem e com NFC. As NFC (áreas mais claras, Fig. 1b) mostraram-se bem dispersas, sem efeitos de aglomeração, e com boa interação aparente com a matriz (áreas mais escuras). A celulose pode ter interagido com cadeias laterais de pectina, por ligações de hidrogênio (ZYKWINSKA et al., 2005). Além disso, as porções hidrofílicas do amido podem ter interagido com grupos hidroxila da celulose, também por ligações de hidrogênio (CHEN et al., 2009).

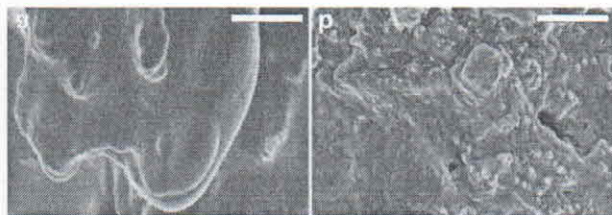


Fig. 1. Ultraestrutura (por MEV) de filmes de purê de manga (a: controle; b: com 36% p/p de NFC).

A Fig. 2 apresenta curvas típicas de tensão-deformação de filmes sem NFC (controle) e com NFC (10% e 36%). Os filmes com NFC mostraram limite de escoamento a 3% de elongação, abaixo do qual os filmes tiveram uma deformação elástica com ME bem aumentado em relação ao controle. Acima de 3% de elongação, a deformação dos filmes com NFC foi irreversível (comportamento plástico), enquanto o controle mostrou limite de escoamento praticamente imperceptível.

A Tabela 1 apresenta as propriedades físicas dos filmes contendo diferentes concentrações de NFC. A RT e o ME (especialmente este) aumentaram com a adição de NFC. A forte influência das NFC sobre o ME pode ser atribuída à boa dispersão das nanofibras na matriz, provavelmente unidas por ligações de hidrogênio (HELBERT et al., 1996). A elongação apenas foi comprometida a concentrações de NFC maiores que 10%.

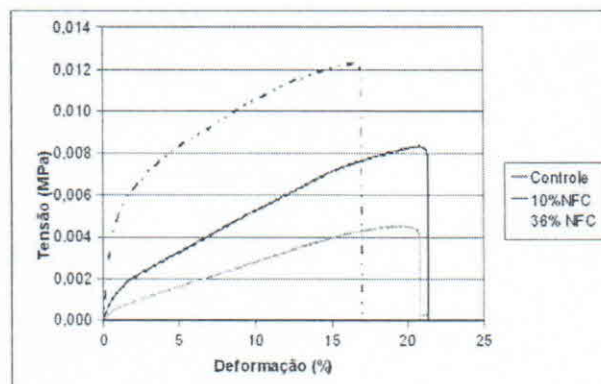


Fig. 2. Curvas tensão-deformação de filmes de purê de manga puro (controle) e com NFC.

Tabela 1. Propriedades físicas dos filmes.

NFC (%)	RT	ER	ME	PVA	T_g
0	4.09 ^c	44.07 ^a	19.85 ^c	2.66 ^a	-10.63 ^c
1	4.24 ^{de}	42.42 ^{ab}	21.55 ^c	2.40 ^{ab}	-8.51 ^d
2	4.42 ^{de}	43.30 ^{ab}	22.56 ^c	2.17 ^{bc}	-8.57 ^d
5	4.58 ^{cd}	41.79 ^b	30.93 ^d	2.16 ^{bc}	-7.72 ^c
10	4.91 ^c	43.19 ^{ab}	40.88 ^c	2.03 ^c	-6.81 ^b
18	5.54 ^b	39.8 ^b	78.82 ^b	1.90 ^{cd}	-5.88 ^a
36	8.76 ^a	31.54 ^c	322.05 ^a	1.67 ^d	-6.04 ^a

RT: resistência à tração (MPa); ER: elongação na ruptura (%); ME: módulo de elasticidade (MPa); PVA: permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.h.m²); T_g : temperatura de transição vítrea ($^\circ\text{C}$).

A adição de NFC foi efetiva em reduzir a PVA. Isso se explica porque a presença de fibras cristalinas aumenta a tortuosidade do caminho percorrido por permeantes na matriz, retardando a difusão e, portanto, reduzindo a permeabilidade (SANCHEZ-GARCIA et al., 2008). Neste estudo, as interações das NFC entre si e com os polissacarídeos do purê de manga podem ter favorecido a barreira.

A baixa T_g dos filmes deve-se provavelmente ao efeito plastificante dos mono- e dissacarídeos de manga (GHANBARZADEH et al., 2006). O aumento da T_g com a adição de CNF pode ser atribuído a um ou mais dos seguintes efeitos: (a) interações de celulose com água, com redistribuição das moléculas de água, reduzindo seu efeito plastificante (SONG e ZHENG, 2009); (b) interações entre componentes da matriz e as CNF, reduzindo a mobilidade da matriz (SONG e ZHENG, 2009); (c) aumento de cristalinidade (com consequente redução de mobilidade) da matriz promovida pelas NFC (AZIZI SAMIR et al., 2004). No entanto, os aumentos da T_g com a adição de NFC, embora tenham sido significativos, foram pequenos, e os valores permaneceram negativos. Por um lado, valores negativos de T_g sugerem baixa estabilidade química do material, devido à alta mobilidade

molecular (e, consequentemente, alta reatividade) de seus componentes. Por outro lado, esses baixos valores de T_g implicam em boa flexibilidade dos filmes, mesmo a temperaturas de refrigeração, o que é uma vantagem em termos de aplicação do material para embalagem de alimentos.

Conclusões

As nanofibras de celulose mostraram-se bem dispersas na matriz de purê de manga. O desempenho dos filmes foi perceptivelmente melhorado pela adição das nanofibras. As propriedades mecânicas (exceto a elongação) foram melhoradas, a permeabilidade ao vapor de água foi reduzida, e a temperatura de transição vítrea foi aumentada, embora o efeito tenha sido pequeno.

Agradecimentos

CNPq, FINEP/MCT, ARS/Embrapa-Labex.

Referências

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

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

AZIZI SAMIR, M.A.S.; ALLOIN, F.; SANCHEZ, J.Y.; DUFRESNE, A. Cellulose nanocrystals reinforced poly(oxyethylene). **Polymers**, v. 45, p. 4149-4157, 2004.

GHANBARZADEH, B.; OROMIEHIE, A.R.; MOUSAVI, M.; EMAM DJOMEH, Z.; RAZMIRAD, E.; MILANI, J. Effect of plasticizing sugars on rheological and thermal properties of zein resins and mechanical properties of zein films. **Food Research International**, v. 39, p. 882-90, 2006.

CHEN, Y.; LIU, C.; CHANG, P.R.; CAO, X.; ANDERSON, D.P. Bionanocomposites based on pea starch and cellulose nanowhiskers hydrolyzed from pea hull fibre: effect of hydrolysis time. **Carbohydrate Polymers**, v.76, n.4, p.607-615, 2009.

HELBERT, W.; CAVAILLE, J.Y.; DUFRESNE, A. Thermoplastic nanocomposites filled with wheat straw cellulose whiskers. Part I: Processing and mechanical behavior. **Polymer Composites**, v.17, n.4, p.604-11, 1996.

McHUGH, T.H.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; KROCHTA, J.M. Hydrophilic edible film: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects. **Journal of Food Science**, v.58, n.4, p.899-903, 1993.

PODSIADLO, P.; CHOI, S.Y.; SHIM, B.; LEE, J.; CUDDIHY, M.; KOTOV, N.A. Molecularly engineered nanocomposites: Layer-by-layer assembly of cellulose nanocrystals. **Biomacromolecules**, v.6, p.2914-2918, 2005.

ROJAS-GRAÜ, M.A.; AVENA-BUSTILLOS, R.J.; OLSEN, C.; FRIEDMAN, M.; HENIKA, P.R.; MARTÍN-BELLOSO, O.; PAN, Z.; McHUGH, T.H. Effects of plant essential oil compounds on mechanical, barrier and antimicrobial properties of alginate-apple puree edible films. **Journal of Food Engineering**, v.81, p.634-641, 2007.

SANCHEZ-GARCIA, M.D.; GIMENEZ, E.; LAGARON, J.M. Morphology and barrier properties of solvent cast composites of thermoplastic biopolymers and purified cellulose fibers. **Carbohydrate Polymers**, v.71, p.235-244, 2008.

SENESE, E.; McHUGH, T.H. Film e cobertura edul com matriz a base de fruta. **Industria Alimentar**, v.41, n.420, p.1289-94, 2002.

SONG, Y.; ZHENG, Q. Structure and properties of methylcellulose microfiber reinforced wheat gluten based green composites. **Industrial Crops and Products**, v.29, n.2-3, p.446-454, 2009.

ZYKWINSKA, A.W.; RALET, M.C.J.; GARNIER, C.D.; THIBAUT, J.F.J. Evidence for in vitro binding of pectin side chains to cellulose. **Plant Physiology**, v.139, p.397-407, 2005.