

ISSN 2175-8395

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

REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO
ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012

Maria Alice Martins
Morsyleide de Freitas Rosa
Men de Sá Moreira de Souza Filho
Nicodemos Moreira dos Santos Junior
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Fortaleza, CE
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452,
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

Embrapa Agroindústria Tropical

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE
Fone: (85) 3391-7100
Fax: (85) 3391-7109
<http://www.cnpat.embrapa.br>
E-mail: sac@cnpat.embrapa.br

**Comitê de Publicações da Embrapa
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner
Imagens da capa:

- Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior
- Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

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

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.

© Embrapa 2012



PECTINAS TERMOPLÁSTICAS: UMA NOVA CLASSE DE MATERIAIS FUNCIONAIS PARA EMBALAGENS BIOATIVAS

Francys K. V. Moreira^{a,b}, José M. Marconcini^b e Luiz H. C. Mattoso^{b,*}

a - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

b - Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, LNNA, Embrapa Instrumentação, CNPDIA, São Carlos-SP, Brasil. *mattoso@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: PA3

Resumo

No presente estudo as propriedades mecânicas e o potencial fitoquímico de pectinas foram combinados na forma de materiais plastificados com glicerol, visando o desenvolvimento de embalagens bioativas. A análise térmica dinâmico-mecânica (DMTA) confirmou o caráter termoplástico das amostras, as quais foram mecanicamente rígidas à 25°C. O comportamento mecânico foi dependente do grau de metoxilação dos biopolímeros e foi inferior para concentrações de glicerol acima de 30%. Os resultados obtidos revelam o potencial das pectinas termoplásticas em aplicações como embalagens.

Palavras-chave: Pectinas, propriedades fitoquímicas, termoplásticos, embalagens bioativas.

Introdução

A natureza é fonte excepcional de macromoléculas complexas. Assim são as pectinas (PEC), uma classe de polissacarídeos aniônicos que estruturam a parede celular e os tecidos intercelulares dos vegetais. PEC são formadas por monossacarídeos como o ácido D-galacturônico, D-xilose, L-ramnose, L-arabinose, entre outros, os quais se encadeiam para formar diferentes segmentos biopoliméricos. Todavia, a composição química majoritária (>75%) das PEC é de poli(α -(1→4)ácido D-galacturônico) (PGal) [1]. Os grupos carboxílicos ocorrem parcialmente na forma de ésteres metílicos, definindo um grau de metoxilação (GM) que varia entre 5 e 95%. Quando o GM é menor que 50%, as pectinas são classificadas como LM (*low methoxyl*), enquanto valores maiores as classificam como HM (*high methoxyl*) [1].

Desde a sua descoberta, as pectinas vêm sendo exploradas como excipiente, aditivo emulsificante, texturizador e gelificante para diversos produtos

farmacêuticos e alimentícios. Porém, estudos realizados nos últimos anos têm demonstrado que as PEC exercem funções fitoquímicas benéficas para a saúde humana, incluindo: redução dos níveis de colesterol sérico e prevenção de doenças cardiovasculares [2], inativação *in vivo* de metais pesados [3], além de proteção contra hipertensão e diabetes [4]. Recentemente, foi evidenciado também que PEC possuem atividade anticâncer, inibindo a proliferação *in vitro* de células malignas [5]. Com foco nestas propriedades, as PEC demonstram enorme potencial como materiais para embalagens bioativas. Estas embalagens são definidas como tecnologias inovadoras capazes de enriquecer ou incorporar novos efeitos funcionais aos alimentos, afetando positivamente a saúde do consumidor [6]. O presente estudo foi dedicado à preparação e à caracterização termomecânica de PEC LM e HM termoplásticas com o objetivo principal de combinar as propriedades mecânicas e fitoquímicas destes biopolímeros no desenvolvimento de embalagens bioativas para alimentos.

Materiais e métodos

Materiais. Duas pectinas com graus de metoxilação de 8,4% (PEC LM) e de 74% (PEC HM) foram utilizadas neste estudo. Ambas foram provenientes da casca de frutas cítricas e foram adquiridas da CPKelco, Brasil. Os demais reagentes utilizados foram de pureza analítica.

Preparação das amostras. Massas de pectina foram misturadas com ácido esteárico (1%) até completa homogeneização, sendo, em seguida, incorporadas quantidades apropriadas de glicerol (30 ou 40%) e água deionizada (20%). Estas formulações foram processadas em um misturador de câmara interna Rheomix OS4 (Haake) equipado com rotores tipo “roller” sob temperatura nominal de 130°C. O processamento foi realizado utilizando uma taxa de cisalhamento média de 116,2 s⁻¹ durante 4 minutos. Ao final, as amostras foram conformadas por prensagem térmica e condicionadas sob umidade relativa de 50±5% antes das caracterizações.

Caracterizações. Análises microestruturais foram realizadas por Difratomia de Raios-X (DRX) em um equipamento da Shimadzu operando com radiação CuK_α ($\lambda = 0,154$ nm) e velocidade de varredura de 2°.min⁻¹. Os perfis termomecânicos foram obtidos sob condição isocronal por Análise Térmica Dinâmico-Mecânica (DMTA), utilizando um analisador Q800 (TA Instruments) equipado com a geometria *dual cantilever*, na faixa de temperatura de -120 à 150°C, empregando taxa de aquecimento de 2°C.min⁻¹. As propriedades mecânicas de tração foram determinadas a partir de ensaios normatizados pela ASTM D638, os quais foram realizados em uma máquina universal de testes mecânicos EMIC DL3000 acoplada a uma célula de carga de 50 kgf.

Resultados e discussão

Com o intuito de obter informações sobre alterações microestruturais nas pectinas, os difratogramas das amostras antes e após o processamento foram comparados, Figura 1. Corroborando com a literatura [7], todos os perfis denotaram a ausência de picos finos e intensos de difração, o que é típico do estado pouco cristalino das pectinas. Uma comparação entre os perfis mostra que a banda centrada em 12,5° de 2 θ no difratograma das amostras *in natura* (A) foi eliminada após o processamento, isto é, nos difratogramas (B) e (C).

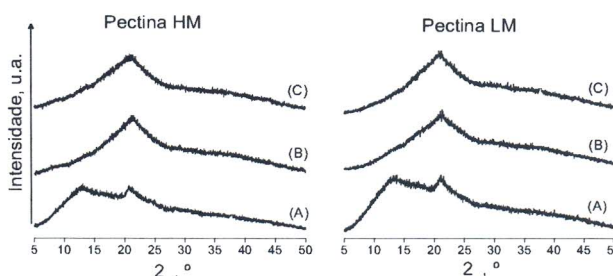


Fig. 1. Difratomogramas para as pectinas no estado *in natura* (A) e no estado termoplástico com 30% (B) e 40% (C) de plastificante glicerol.

Tal resultado sugere desestruturação microestrutural das pectinas, com consequente formação de zonas plastificadas pelo glicerol. Em contraste, a banda centrada em 22° de 2 θ observada em todos os perfis se deve mais provavelmente às zonas de ordenamento das cadeias pécicas que foram preservadas após a plastificação no misturador. Este comportamento é desejável porque sugere também preservação conjunta das propriedades bioquímicas das pectinas após o processamento.

O comportamento termomecânico das PEC termoplásticas foi estudado por DMTA. A Figura 2 mostra a variação do módulo de armazenamento (E') e do fator de amortecimento ($\tan\delta$) com o aumento da temperatura para a PEC LM. Tais análises revelaram o caráter termoplástico das amostras. À -100°C os valores de E' foram em torno de 8 GPa e sofreram intensos decaimentos próximos à -50 e 5°C. A partir de 25°C as amostras se comportaram como líquidos viscosos, uma vez que E' diminuiu gradativamente com o aumento da temperatura.

As curvas de $\tan\delta$ exibem os picos de relaxação correspondentes aos decaimentos de E' . O primeiro, atribuído à relaxação conjunta envolvendo a transição vítrea do glicerol e a relaxação γ secundária de carboidratos [8], ocorreu centrado em -53°C para o termoplástico com 30% de glicerol e foi deslocado para -58°C quando a concentração de plastificante foi de 40%. Para esta composição, o segundo pico, devido à relaxação β_{wet} de polissacarídeos hidratados [8] foi menos definido. O termoplástico contendo 40% de plastificante apresentou valores de E' menores em, praticamente, todo o intervalo de temperatura. Além disso, os decaimentos observados foram ligeiramente mais intensos e os picos de relaxação foram deslocados para temperatura menores. Tais comportamentos ilustram o efeito plastificante do glicerol sobre a matriz de pectina.

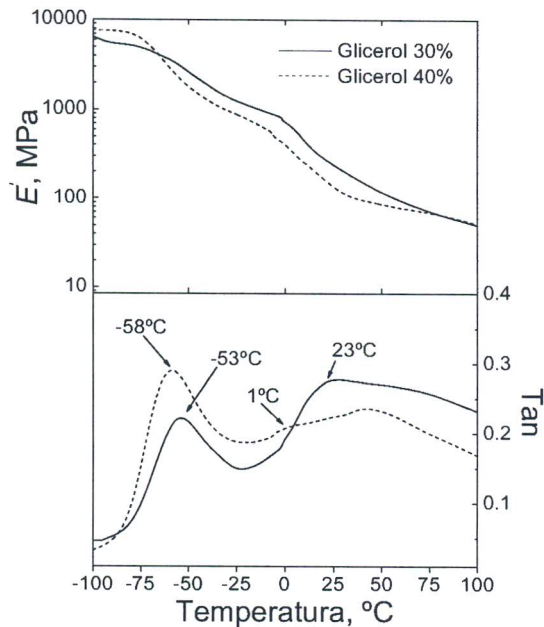


Fig. 2. (A) Módulo de armazenamento E' e (B) fator de amortecimento mecânico $\tan\delta$ versus temperatura para o sistema PEC LM/glicerol.

As propriedades mecânicas resistência à tração (σ_T), módulo elástico (E) e alongação na ruptura (ϵ_R), obtidas pelos ensaios uniaxiais de tração, são resumidas na Tabela 1. A pectina LM apresentou maiores σ_T e E do que a pectina HM, o que pode ser associado à diferença de polaridade entre os biopolímeros. A redução de grupos carboxílicos ($-\text{COOH}$) e aumento de grupos metoxílicos ($-\text{COOCH}_3$) de menor polaridade, ou seja, um aumento no GM perturba as interações por ligações de hidrogênio que mantêm a coesão das pectinas no estado sólido [9]. Dessa forma, a resistência mecânica do biopolímero é diminuída. Em termos de ductilidade os resultados indicam que o GM não influenciou a ϵ_R das amostras. Os dados revelaram também que todas as propriedades mecânicas diminuíram quando a concentração de glicerol foi aumentada de 30 para 40%. Decréscimos em E e σ_T eram esperados devido à plasticização, mas, por este mesmo efeito, maiores valores de ϵ_R também deveriam ser observados. Esta aparente contradição revela colapso das interações poliméricas devido ao excesso de plastificante nas pectinas termoplásticas. No balanço de propriedades mecânicas, as pectinas termoplásticas podem ser designadas como materiais tipicamente rígidos. Neste particular, pectinas LM são mecanicamente comparáveis ao polietileno de baixa densidade (PEBD) (ver tabela), embora apresentem valores de alongação inferiores.

Tab. 1. Propriedades mecânicas (ASTM D638).

Amostras	Propriedades Mecânicas		
	E (MPa)	σ_T (MPa)	ϵ_R (%)
30% glicerol			
PEC LM	212±12	6,7±1,1	4,9±0,9
PEC HM	174±11	5,2±0,5	4,4±1,1
40% glicerol			
PEC LM	99±8	2,8±0,6	4,6±2,1
PEC HM	84±7	3,0±0,3	7,4±1,1
PEBD ^a	102-310	9-15	100-800

a –referência [10].

Pectinas termoplásticas podem então ser utilizadas como novos materiais funcionais em aplicações onde maior rigidez seja desejável, como bandejas, recipiente e outros formatos de embalagens bioativas.

Conclusões

Pectinas termoplastificadas com glicerol foram preparadas com sucesso. Elas foram mecanicamente rígidas, sendo este comportamento aumentado para altos GM e colapsado para concentrações de glicerol acima de 30%. Comparações com polímeros sintéticos indicaram o potencial das PEC termoplásticas em aplicações como embalagens.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP, EMBRAPA, FAPESP (Processo No. 2010/11584-5) e CAPES pelo suporte financeiro e bolsas de estudo.

Referências

1. G. B. Seymour; J. P. Knox, *Pectins and their manipulation*, Blackwell Publishing, 2002.
2. P. Gunness, M. J. Gidley, *Food Funct.*, 2010, *1*(2), 149.
3. E. N. Fissore, N. M. A. Ponce, L. Matkovic, C. A. Stortz, A. M. Rojas, L. N. Gerschenson, *Food Sci. Technol. Int.*, 2011, *17*(6), 517.
4. J. W Anderson, P. Baird, R. H Davis Jr, S. Ferreri, M. Knudtson, A. Koraym, V. Waters, C. L. Williams, *Nutr. Rev.*, 2009, *67*(4), 188.
5. M. Bergman, M. Djaldetti, H. Salman, H. Bessler, *Biomed. Pharmacother.*, 2010, *64*, 44.
6. A. Lopez-Rubio, R. Gavara, J. M. Lagaron, *Trends Food Sci. Technol.*, 2006, *17*, 575.
7. M. L. Fishman, D. R. Coffin, C. I. Onwulata, J. L. Willett, *Carbohydr. Polym.*, 2006, *62*, 104.
8. J. Einfeldt, D. Meißner, A. Kwasniewski, *Prog. Polym. Sci.*, 2001, *26*(9), 1419.
9. A. Synytya, J. Copikova, P. Matejka, V. Machovic, *Carbohydr. Polym.*, 2003, *54*, 97.
10. A. Prasad, *Polymer Data Handbook*, J. E. Mark, Ed. Oxford University Press, Oxford, 1999, 524.