

**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  
Cauê 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:

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

1<sup>a</sup> edição

1<sup>a</sup> 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, Cauê. VII. Mattoso, Luiz  
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria  
Tropical.
-

# EFEITO DA ADIÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA NAS PROPRIEDADES DE FILMES DE PURÊ DE BANANA MADURA

Milena Martelli<sup>1</sup>, Taís T. Barros<sup>1,2</sup>, Márcia. R. de Moura<sup>1,3</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>, Odilio B. G. Assis<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação.

<sup>2</sup>Depto de Biologia Universidade Federal de São Carlos

<sup>3</sup>Laboratório de Nanomedicina e Nanotoxicologia (LNN), IFSC - USP.

milena.martelli@gmail.com; odilio.assis@gmail.com

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: 3

## Resumo

O objetivo deste trabalho foi a incorporação de pectina (PEC) e/ou nanopartículas de quitosana (ChNp) em filmes de purê de banana madura com a finalidade de melhorar suas propriedades. As bananas maduras ofereceram a possibilidade de formar filmes flexíveis e com bom aspecto visual. PEC e ChNp melhoraram as propriedades mecânicas, mas apenas ChNp teve efeito significativo na redução da permeabilidade ao vapor d'água. Não foi observada ação antimicrobiana (contra *S. aureus*) da quitosana nestes filmes, provavelmente devido ao teor nutritivo do purê de banana.

**Palavras-chave:** purê de banana, filmes comestíveis, nanopartículas de quitosana, resíduos.

## Publicações relacionadas

MARTELLI et al. Edible films based on over-ripe bananas, pectin and chitosan nanoparticles. In: X Brazilian MRS Meeting, 2011, Gramado. Proceedings of The X Brazilian MRS Meeting, 2011.

## Introdução

As inovações tecnológicas recentes visam à substituição gradual de polímeros sintéticos por biopolímeros derivados de fontes renováveis devido aos sérios problemas ambientais envolvidos. Embora a substituição completa seja praticamente impossível, muitos estudos têm se dedicado em produzir filmes biodegradáveis com boa resistência mecânica e alta aplicabilidade. Dentre os biopolímeros mais estudados para aplicação no setor de alimentos estão as proteínas e os polissacarídeos. Recentemente, alguns estudos têm demonstrado a potencial utilização de purê de frutas para a fabricação de filmes ou coberturas [1]. A aplicação de componentes nanoestruturados para alterar e melhorar as propriedades destes filmes tem

sido pouco explorada, embora já com resultados promissores [2]. Frutas oriundas de perdas, desde a colheita até o consumo final, como a banana madura, poderiam ser reaproveitadas para a produção de polpa adequada ao processamento de filmes biodegradáveis para aplicação na indústria alimentícia. Neste contexto, os objetivos deste trabalho foram o de desenvolver e caracterizar filmes a partir do purê de bananas maduras, agregados ou não com pectina e/ou nanopartículas de quitosana, com a finalidade de melhorar as propriedades mecânicas, antimicrobianas e de barreira.

## Materiais e métodos

O purê de banana foi produzido a partir de banana nanica em estágio de maturação 7/8. A inativação

parcial das enzimas foi realizada por adição de ácidos: 0,2 % (w/w) de ácido cítrico e 0,2 % (w/w) de ácido ascórbico, e tratamento térmico (115°C por 1 min). Em seguida, o purê foi centrifugado (CP). As soluções filmogênicas (SF) foram obtidas a partir de 4,5 % (g de purê seco/100g de SF) de CP e 5% de glicerol (g de glicerol/100g de CP seco), contendo solução de 0,5 % PEC (g de pectina/100 g de solução) e/ou solução de 0,2 % (v/v) de ChNp (processadas como descrito por Moura et al., [3]). Macropartículas de quitosana (ChNp) em solução de 0,2 % (v/v) foram testadas para avaliar seu efeito nas propriedades mecânicas.

80 g de SF foram adicionadas sobre filme de poliéster (14 x 20 cm). Os filmes foram preparados na máquina Mathis (2 ciclos: 40 min a 50°C) e armazenados em umidade relativa de 54%.

As propriedades mecânicas dos filmes foram determinadas por ensaios de tração em equipamento Texturômetro TA.TX Express. Os filmes (15 mm de largura e 100 mm de comprimento) foram tracionados em célula de carga de 50 Kg e velocidade de 80 mm/min. As propriedades foram avaliadas com relação à tensão ( $\sigma_{\max}$ ) e deformação ( $\epsilon_{\max}$ ) máximas na ruptura, e módulo de Young (E). As propriedades térmicas foram determinadas através de medidas de Calorimetria Diferencial de Varredura (DSC) e Termogravimetria (TG), de acordo com Moura et al. (2009). A permeabilidade ao vapor de água (WVP) foi determinada usando o método descrito em [4].

A morfologia dos filmes foi observada com o auxílio de um microscópio eletrônico JEOL JSM-6510. As amostras foram fraturadas em nitrogênio líquido e recobertas com camada de ouro. Apenas os filmes adicionados ou não de ChNp 0,2 % foram observados. Os dados experimentais foram submetidos à análise de variância (ANOVA) e Teste de Tukey (5%), utilizando o software XLSTAT.

## Resultados e discussão

Em filmes de purê de banana madura (4,5% CP + 5% glicerol), sem adição de PEC, apenas a incorporação de CH (na forma de macropartículas) em 0,2% foi eficiente para melhorar as propriedades mecânicas. Foi observado um aumento  $\sigma_{\max}$ , de  $1,1 \pm 0,2$  para  $2,1 \pm 0,5$  MPa (Tabela 1). Quando a pectina foi adicionada, apenas a adição de ChNp proporcionou uma melhora nas propriedades mecânicas. Estes resultados podem ser interpretados pelas diferentes afinidades entre quitosana, nanopartículas e pectina: Quando a quitosana (macropartículas) foi adicionada aos filmes contendo apenas purê de banana, este polímero

interagiu com os componentes do purê e melhorou a resistência dos filmes. Entretanto, quando se incorporou a pectina, pode ter ocorrido uma competição entre os dois polímeros e possível agregação. Contrariamente, as nanopartículas, distribuídas uniformemente e com alta relação de área interfacial, foram capazes de melhorar as propriedades mecânicas dos filmes.

Tabela 1. Propriedades mecânicas (tensão máxima na ruptura:  $\sigma_{\max}$  e deformação máxima:  $\epsilon_{\max}$ ) de filmes biodegradáveis com 4,5 % (d.b.) de purê de banana centrifugado (CP), contendo 5g de glicerol/100g de purê de banana seco (g5), adicionados de pectina (PEC) 0,5%, solução de quitosana pura (CH) 0,2% ou solução de nanopartículas de quitosana (ChNp) 0,2%

% PEC	CH ou ChNp	Espessura (mm)	$\sigma_{\max}$ (MPa)	$\epsilon_{\max}$ (%)	E (MPa)
S/ PEC	s/ Ch	$0,138 \pm 0,008^a$	$1,1 \pm 0,1^a$	$15 \pm 2^{ab}$	$11 \pm 1^a$
	0,2% Ch	$0,113 \pm 0,009^{bc}$	$2,1 \pm 0,5^b$	$18 \pm 3^b$	$15 \pm 4^a$
	0,2% ChNp	$0,121 \pm 0,006^c$	$0,9 \pm 0,2^a$	$12 \pm 2^a$	$14 \pm 5^a$
0,5% PEC	s/ Ch	$0,151 \pm 0,008^d$	$3,2 \pm 0,5^c$	$23 \pm 3^c$	$21 \pm 3^b$
	0,2% Ch	$0,130 \pm 0,004^{ab}$	$2,8 \pm 0,2^{bc}$	$24 \pm 2^c$	$16 \pm 2^{ab}$
	0,2% ChNp	$0,137 \pm 0,006^a$	$4,5 \pm 0,7^d$	$18 \pm 2^a$	$43 \pm 3^c$

<sup>a-d</sup> Letras diferentes na mesma coluna indicam que há diferença estatisticamente significativa (Tukey,  $p < 0,05$ ).

O pico endotérmico de fusão ( $T_m$ ) variou de 130 a 140 °C, sendo menor para os filmes com PEC e ChNp (Fig. 1), provavelmente devido às baixas  $T_m$  observadas para a quitosana e ChNp ( $T_m = 100^\circ\text{C}$  para as condições utilizadas neste trabalho)[3]. Quando analisamos a temperatura de transição vítreia ( $T_g$ ), uma leve diferença foi observada: a adição de ChNp aumentou em 4°C a  $T_g$  dos filmes ( $T_g = -44,3 \pm 0,7^\circ\text{C}$ ). As curvas de TG para diferentes filmes estão apresentadas na Fig. 2. À medida que a temperatura aumenta, três estágios de decomposição são observados: (1)  $T < 100^\circ\text{C}$ , atribuído à evaporação da água que poderia ainda estar contida nos filmes; (2) cerca de  $130^\circ\text{C}$ : atribuído à decomposição de açúcares: frutose, glicose e sacarose; amido e proteínas, e (3) entre 250 e  $400^\circ\text{C}$ , atribuído à decomposição de lignina, hemicelulose e celulose, que podem estar presentes no purê de banana. Embora, neste terceiro estágio, a temperatura inicial de decomposição teve uma diferença de aproximadamente 10°C nos filmes contendo ChNp, o processamento destes filmes não poderá exceder  $130^\circ\text{C}$  (segundo estágio de decomposição).

A incorporação de ChNp diminuiu a WVP, independente da adição de PEC (Fig. 3), indicando a ação das nanopartículas em dificultar a difusão da

água através dos filmes. Pode-se observar, utilizando MEV, que os filmes contendo ChNp são menos porosos que o controle (Fig. 4).

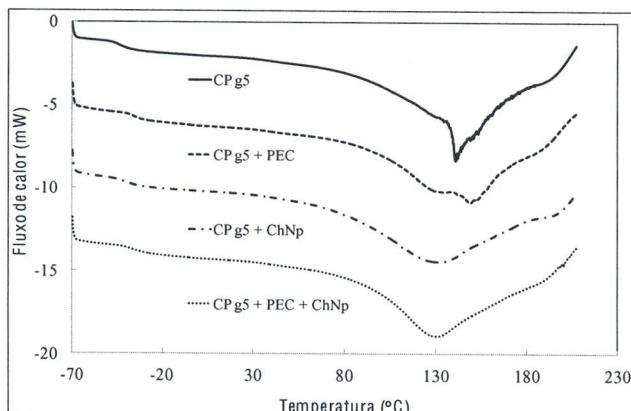


Figura 1. Termogramas de DSC de filmes biodegradáveis com 4,5% (d.b.) purê de banana centrifugado (CP) e 5% de glicerol (g5) adicionados nanopartículas de quitosana (Ch Np) 0,2% e/ou 0,5% de pectina (PEC).

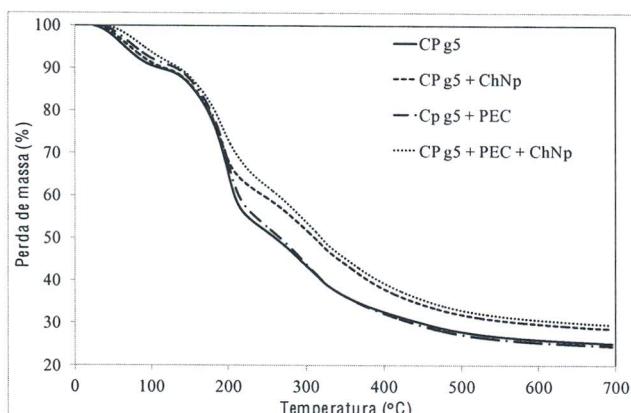


Figura 2. Curvas de TG de filmes biodegradáveis com 4,5% (d.b.) purê de banana centrifugado (CP) e 5% de glicerol (g5) adicionados nanopartículas de quitosana (Ch Np) 0,2% e/ou 0,5% de pectina (PEC).

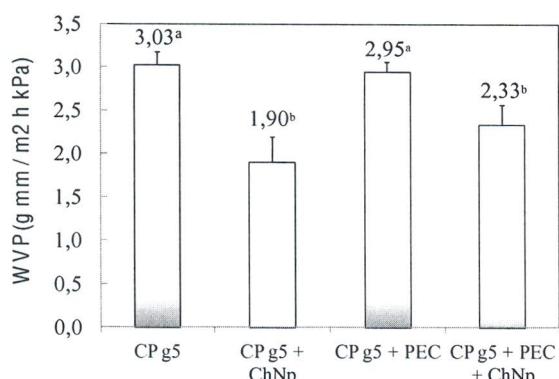


Figura 3. Permeabilidade ao vapor d'água (WVP) de filmes biodegradáveis com 4,5% (d.b.) CP com 5 % de glicerol adicionados de nanopartículas de quitosana (ChNp) 0,2% e/ou 0,5% de pectina. Diferentes letras indicam diferença significativa ( $p < 0,05$ ).

A maior compactação dos filmes contendo ChNp pode explicar os melhores resultados obtidos para a permeação ao vapor d'água e propriedades mecânicas. Estes resultados também foram observados por Moura et al. (2009) ao adicionar nanopartículas de quitosana em filmes de HPMC, indicando que ChNp possuem a capacidade de completar os espaços vazios e dificultar a difusão de água através dos filmes.

Não foi observada ação antimicrobiana (contra *S. aureus*) da quitosana nestes filmes, provavelmente devido ao teor nutritivo do purê de banana.

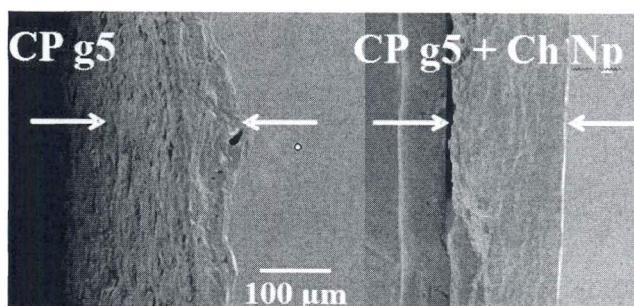


Figura 4. Morfologia da espessura dos filmes biodegradáveis com 4,5% (d.b.) purê de banana CP com 5 g de glicerol/100 g de PIII seco, adicionados de nanopartículas de quitosana (ChNp) 0,2%

## Conclusões

Neste trabalho, pode-se concluir que as bananas maduras podem ser reaproveitadas para a produção de filmes biodegradáveis com bom aspecto visual. A incorporação de materiais de reforço, como pectina e nanopartículas de quitosana, melhoraram as propriedades mecânicas, sendo que apenas a adição ChNp possibilitou a formação de filmes mais compactos, com menor WVP.

## Agradecimentos

CAPESP, FINEP, EMBRAPA e CNPq (bolsa de pós-doutorado processo n. 153519/2010-0).

## Referências

1. T.H. McHugh; C.C. Huxsoll; J.M. Krochta *J. Food Sci.* 1996, 61(1), 88-91.
2. H.M.C. Azeredo; L.H.C. Mattoso; D. Wood; T.G. Williams; R.J. Bustillos; T.H. McHugh *J. Food Sci.* 2009, 74(5), N31-N35.
3. M.R. Moura; F.A. Aouada; L.H.C. Mattoso *J. Colloid Interface Sci.* 2008, 321(2), 477-483.
4. M.R. Moura; F.A. Aouda; R.J. Avean-Bustillos; T.H. McHugh; J.M. Krochta; L.H.C. Mattoso *J. Food Engin.* 2009, 92(4) 448-453.