

**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



AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS E DE BARREIRA EM FILMES COMESTÍVEIS SINTETIZADOS A PARTIR DE HIDROXIPROPIL METILCELOSE E NANOPARTÍCULAS DE QUITOSANA

Márcia Regina de Moura^{1,4*}, Roberto J. Avena-Bustillos², Tara H. McHugh², John M. Krochta³, Luiz Henrique Capparelli Mattoso⁴

¹Depto. de Química - UFSCar, São Carlos/SP

²Agricultural Research Service, Western Regional Research Center, Albany, CA, USA.

³University of California, Davis, USA.

⁴Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, São Carlos/SP * mregina@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.02

Resumo

Derivados de celulose como o hidroxipropil metilcelulose (HPMC) são promissores materiais para síntese de filmes comestíveis. Entretanto, apresenta pobre propriedade de barreira contra a permeabilidade ao vapor de água. Esse fato é devido a alta solubilidade desses materiais em água. A quitosana (QS) é um material bastante interessante na utilização em embalagens devido suas características biodegradáveis, e de ser considerado um agente antifúngico. O objetivo do presente trabalho é estudar o efeito da adição de nanopartículas de quitosana em filmes de HPMC a fim de melhorar as propriedades de barreira contra vapores de água e aumentar a resistência térmica dos filmes. Um resultado interessante observado foi que o filme controle de HPMC sem nanopartículas apresentou valores de permeação de água através do filme de $0,79 \pm 0,03$ g mm/ kPa h m². A permeabilidade decresceu quando nanopartículas foram adicionadas na matriz do filme de HPMC. A permeabilidade decresceu para $0,64 \pm 0,04$; $0,59 \pm 0,06$ e $0,47 \pm 0,07$ para filmes contendo NPs de 59 nm; 82 nm e 110 nm, respectivamente. Esses e outros resultados sugerem que nanopartículas de QS-PMAA melhoram as propriedades dos filmes de HPMC.

Palavras-chave: nanopartículas de quitosana, temperatura de degradação, filmes comestíveis.

Introdução

Filmes comestíveis são camadas finas de materiais formados diretamente na superfície do produto, sendo usados para substituir o revestimento de cera de proteção natural e para reduzir a perda de água de frutas e hortaliças. Nem sempre eles podem substituir materiais de embalagem sintética, não comestível, mas servem como adjunto para

proporcionar maior qualidade, estendendo a vida-de-prateleira e possibilitando economia com materiais de embalagem (AZEREDO et al., 2000; MIN et al., 2008). Filmes comestíveis e para revestimentos devem ajudar a manter a qualidade dos alimentos depois que a embalagem sintética é aberta, protegendo contra mudanças de umidade, oxigênio e perda de aroma. Os filmes devem apresentar resistência adequada à ruptura e à abrasão permitindo uma boa proteção do alimento sem

perder qualidade por manuseio. Eles também devem ser flexíveis o suficiente para se adaptar às eventuais deformações dos alimentos, sem danos mecânicos. Muitas embalagens flexíveis são feitas com plásticos, isto é, materiais sintéticos, que apesar de possuírem excelentes propriedades funcionais, são considerados não-biodegradáveis e estão envolvidos em problemas de gerenciamento de resíduos sólidos municipais. Por isso, a produção de embalagens biodegradáveis comestíveis ou não para alimentos é um fato extremamente importante no mundo atual. Por esses fatores, a pesquisa em nanotecnologia aplicada em embalagens é algo de extrema importância e interesse no campo mundial, pois a exigência dos consumidores é cada vez maior, assim como o interesse em trabalhar e desenvolver materiais não prejudiciais ao ambiente, mas para uma maior preservação. Esse trabalho teve como objetivo principal, sintetizar filmes comestíveis com a incorporação de nanopartículas de quitosana e melhoria das propriedades térmicas e de barreira ao vapor de água.

Materiais e métodos

As nanopartículas (NPs) de QS-PMAA foram preparadas por polimerização do ácido metacrílico em solução de quitosana, a partir de duas etapas (MOURA et al., 2008). Na primeira etapa, a quitosana foi solubilizada em solução de ácido metacrílico por 12 horas, sob agitação magnética. As concentrações de quitosana utilizada na síntese foram de 0,2; 0,5 e 0,8 (% m/v). Na segunda etapa, adicionou-se sob a solução previamente solubilizada persulfato de potássio ($K_2S_2O_8$) com agitação mecânica. O sistema foi fechado e mantido a 70 °C por 1 hora, para que ocorresse a polimerização do ácido metacrílico e formação das nanopartículas QS-PMAA. Para o preparo dos filmes foi empregada a técnica de "casting", que consiste no preparo de solução coloidal composta de água, HPMC com e sem nanopartículas, depositado em um suporte, seguida de secagem (MOURA et al. 2008). As morfologias dos filmes formados foram analisadas em um microscópio Hitachi S-4700 (Hitachi High-Tech Corp., Tokyo, Japan). As amostras dos filmes foram depositadas em um porta amostras, contendo fita de carbono (Ted Pella Inc., Redding, CA, U.S.A.) e recobertas com ouro (Denton Vacuum Inc., Moorestown, NJ, U.S.A.) por 45 s em 20 mA. Todas as amostras foram examinadas utilizando 1,5 kV. As magnificações foram de 10, 20 e 60k. Valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) foram determinados a partir do método modificado ASTM E96-92, utilizado para determinar a umidade relativa (RH) do filme, descrito na literatura por McHUGH et al. 1993. A temperatura de degradação foi analisada em um TGA Q-500. Utilizou-se uma massa de amostra de 6-7 mg. Os experimentos foram realizados na faixa de temperatura de 20 500 °C com razão de aquecimento de (10 °C min⁻¹) para cada

amostra. A vazão de nitrogênio foi mantida em 60 cm³ min⁻¹. O porta amostra utilizado foi de platina. As análises foram realizadas em triplicata.

Resultados e discussão

Na Tabela 1 é apresentada a dependência entre a quantidade de quitosana na síntese e o tamanho médio das nanopartículas. Pode ser observado que aumentando a quantidade de quitosana na síntese das nanopartículas, o tamanho médio das NPs apresentou um decréscimo.

Tabela 1. Valores de tamanho médio para as diferentes NPs de quitosana em pH=4,0.

Nanopartícula	Tamanho de partícula (nm)
0,2 % m/v de QS	110 ± 4
0,5 % m/v de QS	82 ± 2
0,8 % m/v de QS	60 ± 4

Visualmente o filme apresentou boas propriedades, apresentando transparência e aspecto tátil não quebradiço. A morfologia dos filmes de HPMC contendo nanopartículas foi analisada através de microscopia eletrônica de varredura (Fig. 1).

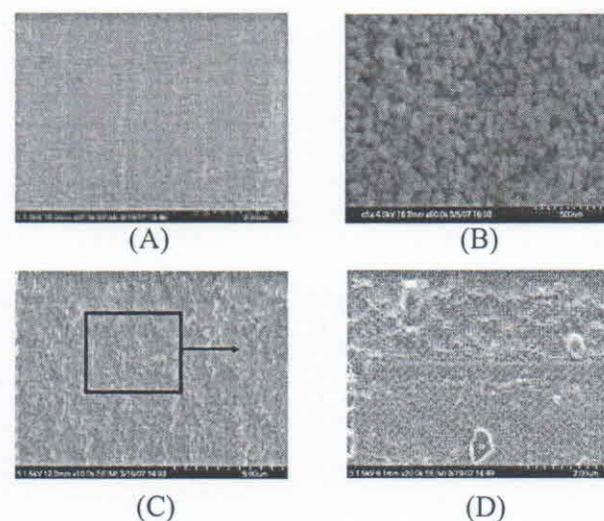


Fig. 1. Micrografias de MEV: (a) filme controle (somente HPMC); (b) QS-PMAA nanopartículas com 0,2 % (m/v) de quitosana; (c) filme de HPMC contendo 6,3 % de nanopartículas com 110 nm; (d) o mesmo que (c) em 20.000 X de magnificação.

O filme controle que foi sintetizado a partir de uma solução de HPMC (hidroxipropil metilcelulose) em água (Fig. 1A) apresenta alto grau de porosidade. Na Figura 1B é apresentada a

micrografia das nanopartículas de QS-PMAA preparadas com 0,2% m/v, podemos ver homogeneidade de tamanho e forma. Na Figura 1C é apresentada uma maior compactação do filme de HPMC com adição das nanopartículas de QS-PMAA. As nanopartículas passam a ocupar os poros desses filmes aumentando assim sua compactação. Melhorando as propriedades mecânicas desse material. A permeação de água através do filme controle de HPMC foi de $0,79 \pm 0,03$ g mm/kPa h m². A permeabilidade decresceu quando nanopartículas foram adicionadas na matriz do filme de HPMC. Por exemplo, a permeabilidade decresceu para $0,64 \pm 0,04$; $0,59 \pm 0,06$ e $0,47 \pm 0,07$ para filmes contendo NPs de 59 nm; 82 nm e 110 nm, respectivamente. Uma das causas desse decréscimo na permeabilidade com a inserção das NPs é o caminho mais tortuoso que a água tem que percorrer para permear. A característica térmica dos polímeros, principalmente no caso de materiais utilizados em embalagens, é de extrema importância. Uma vez que esses materiais poderão em escala industrial serem produzidos em temperatura elevada, a fim de diminuir o tempo de processamento, desde que se saiba de antemão que a temperatura de degradação do material não será atingida. A Tabela 2 mostra valores da temperatura de degradação (Td) para filmes de HPMC, com e sem nanopartículas, obtidos através de curvas de TG.

Tabela 2. Temperatura de degradação dos filmes de HPMC e HPMC com nanopartículas.

Filmes	Tamanho de Partícula (nm)	Td (°C)
Filme HPMC	-	232
Filme HPMC + NPs 0,2 % m/v	110	350
Filme HPMC + NPs 0,5% m/v	82	362
Filme HPMC + NPs 0,8% m/v	60	369

Os filmes que contêm somente HPMC apresentam temperatura de degradação térmica em 232 °C. Nos filmes que apresentam nanopartículas em sua composição, a temperatura de degradação térmica aumenta para 350 (110 nm), 362 (82 nm) e 369 °C (59 nm). Esse fato é muito importante para o processamento de filmes na indústria, pois a temperatura de degradação influencia na temperatura de processamento dos filmes.

Conclusões

Em conclusão, esse estudo foi o primeiro a investigar a incorporação de nanopartículas de quitosana em filmes de HPMC. O estudo sugere que filmes de HPMC com nanopartículas de quitosana inclusas, oferecem grande potencial para serem

aplicados em alimentos no futuro. Foram observadas as reduções em WVP com a incorporação de nanopartículas. A presença das nanopartículas nos filmes pode ser observada em imagens de MEV, através da mudança na compactação do filme. Além disso, um fato interessante é um pequeno aumento na estabilidade térmica dos filmes com a presença de nanopartículas, que foi observado pelo aumento na temperatura de degradação. Por fim, com o auxílio da nanotecnologia esse trabalho auxilia no início dos estudos que podem buscar a melhoria de qualidade de vários tipos de filmes de interesse comercial para utilização como embalagens de alimentos.

Agradecimentos

CNPq, FAPESP, FINEP/MCT, FIPAI, EMBRAPA, USDA.

Referências

- ASTM. Standard test methods for water vapor transmission of materials. E96 - 92. In: ASTM. **Annual book of ASTM standards: American society for testing and materials**. Philadelphia, PA, 1990.
- AZEREDO, H. M. C.; FARIA, J. A. F.; AZEREDO, A. M. C. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**, Campinas, v. 20, p. 337, 2000.
- MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R.; KROCHTA, J. M. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 58, p. 899, 1993.
- MIN, S.; RUMSEY, T. R.; KROCHTA, J. M. **Journal of Food Engineering**, [S. l.], v. 84, p. 39, 2008.
- MOURA, M. R. de; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. **Journal of Colloid Interface Science**, [S. l.], v. 321, p. 477, 2008.
- MOURA, M. R. de; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. **Journal of Food Science**, Chicago, v. 73, p. 31, 2008.