



CAMILY APARECIDA REIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE
NANOCOMPÓSITOS
QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA
REVESTIMENTO DE FRUTAS**

LAVRAS – MG

2017

CAMILY APARECIDA REIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA REVESTIMENTO DE
FRUTAS**

Dissertação apresentada à
Universidade Federal de Lavras, como
parte das exigências do Programa de
Pós-Graduação em Engenharia de
Biomateriais, área de concentração em
Produtos e Nanoprodutos alimentícios,
para obtenção do título de Mestre.

Orientadora

Dra. Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

Coorientador

Dr. José Manoel Marconcini

**LAVRAS – MG
2017**

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema de Geração de Ficha Catalográfica da Biblioteca Universitária da UFLA, com dados informados pelo(a) próprio(a) autor(a).

Reis, Camily Aparecida.

Síntese e caracterização de nanocompósitos quitosana/montmorilonita para revestimento de frutas / Camily Aparecida Reis. - 2017.

104 p. : il.

Orientador(a): Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz.

Coorientador(a): José Manoel Marconcini.

Dissertação (mestrado acadêmico) - Universidade Federal de Lavras, 2017.

Bibliografia.

1. Quitosana. 2. Nanocompósitos. 3. Revestimentos comestíveis. I. Vaz, Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão. II. Marconcini, José Manoel. III. Título.

CAMILY APARECIDA REIS

**SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS
QUITOSANA/MONTMORILONITA PARA REVESTIMENTO DE
FRUTAS**

**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF
CHITOSAN/MONTMORILLONITE NANOCOMPOSITES FOR FRUIT
COATING**

Dissertação apresentada à Universidade Federal de Lavras, como parte das exigências do Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, área de concentração em Produtos e Nanoprodutos alimentícios, para a obtenção do título de Mestre.

Aprovada em 23 de Fevereiro de 2017.

Dra. Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

Dr. Mário Guimarães Júnior

Dra. Vanessa Rios de Souza

UFLA

CEFET-MG

UFLA

Dra. Livia Elisabeth Vasconcellos de Siqueira Brandão Vaz

Orientadora

Dr. José Manoel Marconcini

Coorientador

LAVRAS – MG

2017

À minha mãe, pai e irmão, meu tudo.

À minha vó e tias, minha base.

Dedico

AGRADECIMENTOS

À Universidade Federal de Lavras, em especial ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Biomateriais, pela oportunidade que me foi dada.

A Coordenadoria de Aperfeiçoamento do Ensino Superior (CAPES), pela concessão da bolsa de estudos.

À Embrapa Instrumentação, pelo apoio e parceria na realização das análises. Principalmente ao Dr. José Manoel Marconcini, Dr. Francys Kley Vieira Moreira e às analistas da instituição, por todo suporte e ajuda durante a condução deste trabalho.

Aos membros da banca Dra. Vanessa Rios de Souza e Dr. Mário Guimarães Júnior, pela disponibilidade em fazer parte desta. Em especial ao Mário, pela disponibilidade e contribuição durante a execução do projeto.

Um agradecimento, mais que especial, a minha orientadora Livia, por todo apoio, suporte, companheirismo, amizade, ensinamentos, incentivos, por sempre me motivar em todas as situações, não apenas como estudante, mas como profissional e pessoa. Fico muito orgulhosa em ser sua primeira orientada de mestrado, e saiba que você sempre terá um lugar especial em meu coração.

Aos amigos de sempre e aos novos que fiz, levarei as risadas, companheirismo e ajudas para sempre. Muito obrigada por vocês fazerem parte da minha vida.

Aos professores do programa de pós-graduação, obrigada por acrescentar tantos conhecimentos válidos para minha vida acadêmica e profissional.

À minha mãe Teresinha, meu pai Saumir, meu irmão Iago. Minha base de tudo, meu apoio, meu suporte. Sem vocês jamais estaria aqui hoje. A minha vó Ana, minhas tias Simone e Sirlene, obrigada por não medirem esforços para me ajudar no que foi preciso. À minha família, por serem a razão de tudo.

A Deus, por me acompanhar nessa caminhada, e ser sempre meu apoio,
minha segurança nos momentos mais difíceis e nos momentos felizes.

Muito obrigada!

*“A verdadeira viagem do descobrimento
não consiste em procurar novas paisagens,
mas em ter novos olhos.”*

Marcel Proust

RESUMO

O percentual elevado de perda da produção de frutas no mundo se dá, principalmente, pelo curto tempo de vida útil das mesmas, o qual está relacionado às diversas alterações sofridas por elas no período pós-colheita. Os métodos de conservação atuam no sentido de retardar e minimizar essas alterações, a fim de aumentar o tempo de consumo das frutas. Os revestimentos comestíveis atuam como uma segunda barreira de proteção das frutas, protegendo-as contra danos externos. A quitosana, obtida a partir da quitina, apresenta características apropriadas para essa finalidade, entretanto, apresenta-se bastante permeável ao vapor de água. Uma das maneiras de aprimorar essa propriedade e, concomitantemente, melhorar suas propriedades mecânicas de tração, é por meio da formação de nanocompósitos. Assim, objetivou-se, neste trabalho, promover a síntese do nanocompósito quitosana/montmorilonita (MMT), a fim de melhorar as propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água do filme de quitosana, para a aplicação em revestimento de frutas. Para tanto, diferentes concentrações de MMT sódica foram empregadas e realizadas análises de caracterização. Foram feitas a microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier, difração de raios X, análise termogravimétrica, calorimetria exploratória diferencial, solubilidade, permeabilidade ao vapor de água, teste de tração e espectroscopia na faixa do visível. A molhabilidade e energia de superfície foram realizadas na superfície dos filmes e da casca das frutas investigadas. O revestimento foi realizado em pera *Williams* e na laranja Pera Rio, por meio do método de imersão. As frutas foram armazenadas em temperatura ambiente e, durante esse período, foram medidas suas perdas de massa e incidência de deterioração. Os resultados mostraram que os nanocompósitos apresentaram provável estrutura intercalada/esfoliada, com algumas aglomerações em determinadas regiões. A concentração de 0,5% m/m de MMT apresentou melhorias significativas no módulo de elasticidade e na taxa de permeabilidade ao vapor de água, sendo este o tratamento selecionado para empregar como revestimento das frutas. A pera apresentou redução na perda de massa, a partir do 12º dia de armazenamento, quando empregado o nanocompósito, em relação ao revestimento com quitosana e, este em relação ao controle. A incidência de deterioração também foi menor para o tratamento com quitosana/MMT. Para a laranja, não foram observadas diferenças em nenhuma das análises durante o armazenamento. Assim, o uso de MMT em filmes de quitosana promoveu melhoria nas propriedades requeridas e, quando usado como revestimento na pera, proporcionou possíveis melhorias no seu tempo de vida útil.

Palavras-chave: Quitosana, nanocompósitos, revestimentos comestíveis.

ABSTRACT

The high percentage of loss in fruit production worldwide occurs, especially, due to their short useful life, which is related to many changes suffered during post-harvest. The conservation methods act in the sense of delaying and minimizing these changes in order to increase the consumption period of the fruits. The edible coating acts as a second barrier, protecting the fruits against external damages. Chitosan, obtained from chitin, presents appropriate characteristics for this end. However, it is highly permeable to water vapor. One of the ways to improve this property and, concomitantly, improve its mechanical tensile properties, is through the formation of nanocomposites. Thus, the aim of this work was to promote the synthesis of chitosan/montmorillonite (MMT) nanocomposite in order to improve the mechanical and permeability to water vapor properties of the chitosan film for application in fruit coatings. For this, different concentrations of sodium MMT were employed and the characterization of the films was performed. We used scanning electron microscopy, Fourier transform infrared spectroscopy, X-ray diffraction, thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, solubility, water vapor permeability, traction test and spectroscopy in the visible range. Wettability and surface energy analysis were conducted on the surface of the films and peel of the investigated fruits. The coating was done in *Williams* pear and *Pera Rio* orange, by means of the immersion method. The fruits were stored in room temperature and, during this period, we measured the weight loss and the decay incidence. The results showed that the nanocomposites presented probable intercalated/exfoliated structure, with a few agglomerations in certain regions. The concentration of 0.5% w/w of MMT presented significant improvement in the elasticity module and water vapor permeability rate, with this treatment being selected for coating the fruits. The pear presented reduction in the weight loss from the 12th day of storage, when the nanocomposite was employed, in comparison to the chitosan coating, and this last in comparison to the control. The deterioration incidence was also smaller for the treatment with chitosan/MMT. For the orange, no differences were observed during storage in any of the analyses. Thus, the use of MMT in chitosan films improved the required properties and, when used as coating for pear, provided possible improvements to its shelf-life.

Key-words: Chitosan, nanocomposites, edible coatings.

LISTA DE FIGURAS

CAPÍTULO 1

Figura 1.1	Modelo esquemático da formação da cobertura na superfície da fruta.....	24
Figura 1.2	Estrutura da quitina e quitosana.....	26
Figura 1.3	Processo de desacetilação da quitina para obtenção da quitosana.....	27
Figura 1.4	Protonação dos grupos amino (NH_2) presentes na quitosana.....	28
Figura 1.5	Estrutura da montmorilonita.....	32
Figura 1.6	Estruturas dos compósitos polímero/argila.....	35
Figura 1.7	Intercalação da quitosana na MMT.....	39

CAPÍTULO 2

Figura 2.1	Micrografias MEV da superfície do filme de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/MMT: a) QUI; b) MMT-0,5; c) MMT-1; d) MMT-2; e) MMT-4.....	57
Figura 2.2	Micrografias MEV da superfície de fratura dos filmes de quitosana e nanocompósitos: a) QUI; b) MMT-0,5; c) MMT-1; d) MMT-2; e) MMT-4.....	58
Figura 2.3	EDS da MMT-Na (a) e do nanocompósito MMT-0,5 (b)....	60
Figura 2.4	Micrografia MEV e mapa químico da superfície de fratura do nanocompósito MMT-0,5.....	61
Figura 2.5	Espectro FTIR da MMT-Na.....	62
Figura 2.6	Espectro FTIR do filme de quitosana (QUI) e dos nanocompósitos quitosana/MMT	63
Figura 2.7	Espectro FTIR evidenciando o deslocamento de banda do grupamento amina.....	64
Figura 2.8	Padrões de DRX do filme de quitosana (QUI), dos nanocompósitos quitosana/MMT) e da MMT- Na.....	65
Figura 2.9	Curvas TG do filme de quitosana e dos nanocompósitos..	67
Figura 2.10	DSC do filme de quitosana e dos nanocompósitos.....	68
Figura 2.11	Solubilidade em água dos nanocompósitos quitosana/MMT.....	70
Figura 2.12	TPVA e PVA dos nanocompósitos quitosana/MMT.....	72
Figura 2.13	Transmitância, absorvância e refletância na faixa da luz visível dos nanocompósitos.....	74
Figura 2.14	Transmitância na faixa de luz visível dos nanocompósitos.....	75

CAPÍTULO 3

Figura 3.1	Gotas de água formadas na superfície dos filmes e da pera evidenciando o ângulo de contato no tempo 0s e no tempo de 2s.....	88
Figura 3.2	Teste de vida útil de peras <i>Williams</i> armazenadas durante 15 dias: (a) C, (b) QUI e (c) MMT-0,5.....	91
Figura 3.3	Perda de massa de peras <i>Williams</i> dos tratamentos controle, QUI e MMT-0,5 em 15 dias de armazenamento.....	92
Figura 3.4	Teste de vida útil da laranja Pera Rio durante 40 dias de armazenamento: a) Controle; b) QUI; c) MMT-0,5.....	95
Figura 3.5	Perda de massa de laranjas Pera Rio durante 40 dias de armazenamento.....	96

LISTA DE TABELAS

CAPÍTULO 2

Tabela 2.1	Concentração de MMT empregadas na produção dos nanocompósitos.....	51
Tabela 2.2	Propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos.....	71

CAPÍTULO 3

Tabela 3.1	Ângulo de contato médio entre a superfície dos filmes e das frutas.....	89
Tabela 3.2	Energia de superfície da superfície dos filmes e das frutas.....	90

SUMÁRIO

	CAPÍTULO 1: CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA	15
1	INTRODUÇÃO.....	15
2	REFERENCIAL TEÓRICO.....	18
2.1	Pós-colheita de frutas.....	18
2.2	Revestimentos comestíveis	21
2.2.1	Tipos de revestimentos e interação com a superfície da fruta.....	23
2.2.2	Polissacarídeos.....	25
2.3	Quitosana.....	26
2.3.1	Quitosana como revestimento comestível de frutas.....	30
2.4	Argilas.....	31
2.4.1	Montmorilonita.....	32
2.5	Nanocompósitos de matriz polimérica.....	33
2.5.1	Nanocompósitos polímero/argila.....	34
2.5.1.1	Nanocompósitos quitosana/MMT.....	36
2.5.2	Nanocompósitos como revestimentos de frutas.....	38
	REFERÊNCIAS.....	40
	CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, TÉRMICAS, MECÂNICAS, DE BARREIRA E FÍSICO-QUÍMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/MMT.....	47
1	INTRODUÇÃO.....	49
2	MATERIAIS E MÉTODOS.....	50
2.1	Materiais.....	50
2.2	Elaboração dos nanocompósitos.....	50
2.3	Caracterização dos nanocompósitos.....	51
2.3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	51
2.3.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR).....	52
2.3.3	Difração de raios X (DRX).....	52
2.3.4	Análise termogravimétrica (TG).....	53
2.3.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	53
2.3.6	Solubilidade.....	53
2.3.7	Propriedades mecânicas.....	54
2.3.8	Permeabilidade ao vapor de água.....	54
2.3.9	Propriedades ópticas.....	55
2.4	Análises estatísticas.....	56
3	RESULTADOS.DISSCUSSÕES.....	57
3.1	Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	57
3.2	Espectroscopia de infravermelho por transformada de	

	Fourier (FTIR).....	62
3.3	Difração de raios X (DRX).....	64
3.4	Análise termogravimétrica.....	66
3.5	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	68
3.6	Solubilidade.....	69
3.7	Propriedades mecânicas.....	71
3.8	Permeabilidade ao vapor de água.....	72
3.9	Propriedades ópticas.....	73
4	CONCLUSÃO.....	76
	REFERÊNCIAS.....	77
	CAPÍTULO 3: REVESTIMENTOS DE PERA WILLIAMS E LARANJA PERA RIO EMPREGANDO REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/MONTMORILONITA.....	81
1	INTRODUÇÃO.....	83
2	MATERIAL E MÉTODOS.....	85
2.1	Materiais.....	85
2.2	Elaboração da solução de revestimento.....	85
95	Molhabilidade e energia de superfície.....	85
2.4	Revestimento das frutas.....	86
2.5	Perda de massa.....	87
2.6	Incidência de deterioração.....	87
3	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	88
3.1	Molhabilidade e energia de superfície.....	88
3.2	Pera <i>Williams</i>	90
3.2.1	Perda de massa.....	92
3.2.2	Incidência visual de deterioração.....	93
3.3	Laranja Pera Rio.....	94
3.3.1	Perda de massa.....	96
3.3.2	Incidência visual de deterioração.....	97
4	CONCLUSÃO.....	97
	REFERÊNCIAS.....	99
	CONSIDERAÇÕES GERAIS.....	102
	APÊNDICE A – Mapas químicos da MMT-Na e do nanocompósito MMT-0,5 obtidos por EDS.....	104

CAPÍTULO 1: CONTEXTUALIZAÇÃO DO TEMA

1 INTRODUÇÃO

Atualmente, é alarmante a quantidade de frutas que são descartadas e perdidas, por não serem comercializadas em tempo hábil de consumo ou mesmo em função de danos sofridos pelas mesmas. Essas perdas podem ocorrer durante toda a cadeia produtiva das frutas, desde sua produção no campo até sua comercialização. Assim, têm sido despendidos esforços a fim de atuar na redução dos danos na pós-colheita e, no aumento do tempo de vida útil das frutas, a fim de evitar e/ou diminuir o desperdício.

As perdas ocorrem em razão das alterações pós-colheita das frutas, podendo ser intrínsecas, como as de ordem fisiológica ou extrínsecas, quando são submetidas a contaminações por microrganismos ou danos mecânicos. Essas alterações promovem mudança nas características organolépticas das mesmas, como sabor, odor e aparência, o que leva a não aceitação do consumidor e posterior descarte.

A vida útil de uma fruta, ou seja, o tempo no qual elas permanecem aptas para o consumo, é relativamente curto. Após a colheita, elas passam por diversas alterações fisiológicas que caracterizam diferentes fases até que ocorra a senescência. Sendo assim, métodos que promovam o retardamento das fases pós-colheita e evitem ou eliminem a contaminação por microrganismos são eficazes para o aumento da vida útil de frutas. Dentre eles, o mais empregado é o resfriamento que tem por função diminuir a atividade metabólica das frutas, retardando sua senescência. Outros métodos também vêm sendo estudados como a utilização de atmosferas controladas e modificadas, radiação e revestimentos comestíveis.

Os revestimentos comestíveis têm ganhado destaque por proporcionar um aumento considerável na vida útil das frutas, atuando como uma segunda barreira de proteção contra os danos mecânicos e ação de microrganismos, além da diminuição da taxa metabólica na pós-colheita, promovendo o retardo das fases de deterioração. Os compostos empregados como revestimentos devem apresentar características específicas e não devem alterar as características organolépticas da fruta. Para tanto, podem ser empregados biopolímeros, como polissacarídeos, proteínas, lipídeos ou a combinação destes. Ademais, esses materiais são biodegradáveis, o que contribui, diretamente, para a diminuição do uso de materiais sintéticos de fontes petrolíferas, favorecendo a redução do impacto ambiental.

Um biopolímero que vem sendo bastante utilizado é a quitosana, a qual é obtida a partir da quitina do exoesqueleto de crustáceos. Ela apresenta propriedades apropriadas para uso em revestimentos como facilidade em formar filmes, ser comestível, além de apresentar propriedades mecânicas adequadas. No entanto, apresenta uma alta permeabilidade ao vapor de água, propriedade importante no controle da perda de massa por transpiração nas frutas.

A adição de nanomateriais em matrizes poliméricas, formando nanocompósitos, pode atuar na melhoria tanto das propriedades de barreira ao vapor de água quanto das propriedades mecânicas de tração dos filmes. Logo, a síntese de nanocompósitos a partir da incorporação de agentes de reforços na matriz de quitosana poderia atuar na diminuição de sua permeabilidade ao vapor de água.

Os nanocompósitos quitosana/argilominerais vêm sendo estudados e têm apresentado resultados satisfatórios. A montmorilonita (MMT), um argilomineral de estrutura lamelar, apresenta boa interação com a quitosana e pode ser empregada como agente de reforço à mesma, melhorando suas propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água. Apesar de ainda

não ser reconhecida para aplicações em alimentos, é um material de baixa toxicidade e vem sendo empregada como reforço em filmes e revestimentos comestíveis.

Nesse contexto, objetivou-se, neste trabalho, promover a síntese de nanocompósitos quitosana/MMT, a fim de melhorar as propriedades mecânicas de tração e de permeabilidade ao vapor de água do filme de quitosana, para a aplicação em revestimento de frutas, a fim de aumentar o tempo de vida útil das mesmas.

2 REFERENCIAL TEÓRICO

2.1 Pós - colheita de frutas

A perda e o desperdício de alimentos atingem dados alarmantes. Uma estimativa da Organização das Nações Unidas para a Alimentação e Agricultura (FAO) de 2013 mostrou que cerca de 40% da produção total de frutas e hortaliças é desperdiçada em todo o mundo. Esse elevado índice ocorre pelo fato das frutas e hortaliças apresentarem um período de vida útil bastante reduzido e, além disso, sofrerem danos durante toda a sua cadeia produtiva (FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS- FAO, 2013).

As frutas apresentam um alto valor nutricional, sendo preciso procurar meios para diminuir o desperdício das mesmas, visto o grande número de casos de desnutrição encontrados no mundo (FAO, 2013). As principais perdas ocorrem no período pós-colheita, em razão da falta de comercialização das frutas em tempo hábil de consumo, em função das alterações sofridas, neste período, sendo estas intrínsecas da própria fruta ou causadas por danos externos, durante a colheita, transporte, armazenamento, processamento e comercialização (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

As causas primárias das perdas na pós-colheita são os danos mecânicos, fisiológicos e fitopatológicos. Os danos mecânicos são aqueles que atingem a integridade da casca da fruta, a qual age como um protetor natural para a mesma, expondo seus constituintes internos e favorecendo o desenvolvimento de microrganismos (JAY, 2007). Tais danos podem ocorrer em todas as etapas da cadeia produtiva das frutas, em função da manipulação, transporte e armazenamento inadequados, dentre outros (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

As alterações fisiológicas são decorrentes de um processo que ocorre naturalmente após a colheita e não podem ser evitadas, apenas retardadas. O ciclo vital da fruta compreende as fases de crescimento, maturação, amadurecimento e senescência. A maturação é o ponto no qual ela se torna apta para o consumo e o amadurecimento marca o início das reações de degradação que ocorrem na fruta, como alterações na textura, pigmentação, sabor e aroma. A fase final, a senescência, caracteriza-se pela predominância dos processos de catálise, responsáveis pelo envelhecimento e morte dos tecidos. As duas últimas fases são aceleradas no período pós-colheita, sendo que, para estender sua vida útil, deve-se agir no sentido de retardar as mesmas (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

A taxa de respiração é o principal parâmetro a ser observado na pós-colheita, uma vez que irá depender das reservas de substratos que foram acumulados durante a etapa de crescimento, da temperatura e das concentrações de gases disponíveis para a fruta. Esse processo envolve a degradação de compostos orgânicos importantes como o amido, ácidos orgânicos e açúcares. As principais alterações que ocorrem são a aceleração da senescência, a perda do valor energético e nutritivo, a redução da qualidade com perda de sabor e odor, além da perda da matéria fresca. A concentração de gases tem alta influência sobre a taxa respiratória, visto que essa se dá pelo consumo de oxigênio (O_2) e liberação de gás carbônico (CO_2). A diminuição do O_2 disponível promove a redução dessa taxa, retardando o amadurecimento e senescência. No entanto, se o nível for muito baixo, pode ocorrer a fermentação anaeróbia com a formação de subprodutos conferindo sabor desagradável à fruta (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

A atividade respiratória também é empregada para a classificação das frutas em climatéricas e não-climatéricas. As primeiras apresentam uma alta taxa de respiração que se eleva ainda mais no período pós-colheita, levando ao

amadurecimento imediato. O ponto de consumo pode ser atingido ainda na planta ou fora dela, sendo que sua colheita deve ser feita em seu estágio de maturação. Como exemplos citam-se: maçã, pera, pêssego, ameixa, goiaba, banana, abacate, dentre outras. As não climatéricas apresentam uma baixa taxa respiratória, a qual diminui após a colheita, o que impede que o fruto atinja o amadurecimento fora da planta. Assim, a fruta deve ser colhida em seu estágio de amadurecimento, caso contrário, ela irá apenas senescer e não se tornará apta para o consumo. Como exemplos, têm-se as frutas cítricas em geral: uva, morango, abacaxi, romã e carambola (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Assim, a determinação do estágio de maturação, no momento da colheita, é um ponto crucial para a qualidade da fruta, bem como para determinar os métodos de conservação e armazenamento das mesmas (VILAS BOAS et al., 2004).

A produção de etileno (C_2H_4), o qual é um gás produzido pelas frutas e tem por função o controle do amadurecimento, também é um parâmetro importante a ser controlado. Apresenta atividade em concentrações bastante reduzidas, sendo que de 0,1 a 1,0 ppm se induz o amadurecimento de bananas e, em menores concentrações, acarreta no amarelamento da casca do limão (SILVA; FINGER; CORRÊA, 2008). Antes da fase de amadurecimento, ocorre, naturalmente, um aumento na produção de etileno, o que fornece energia para as rápidas transformações nas características das frutas (VILAS BOAS et al., 2004). Como a produção desse gás depende da presença de O_2 , a redução do fornecimento deste ocasiona o retardamento das fases finais do desenvolvimento das frutas.

Outro fator recorrente na pós-colheita é a perda de massa, a qual é resultante da combinação dos processos de respiração e transpiração. Essa perda leva ao murchamento, enrugamento e perda de textura, alterando, conseqüentemente, o sabor, o aroma e a aparência da fruta (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Todas essas alterações somadas aos danos sofridos pelas frutas podem favorecer o desenvolvimento de microrganismos. Essa proliferação se dá pelo fato das frutas possuírem grande quantidade de nutrientes e compostos metabolizáveis juntamente com as condições ideais de crescimento (JAY, 2007). A contaminação pode ocorrer por meio do ar, água, solo, insetos, manipulação inadequada, contaminação cruzada, dentre outras. A deterioração mais comum em frutas é causada por fungos, embora haja também a contaminação por bactérias, mas em menor expressão (DROBY; WISNIEWSKI; BENKEBLIA, 2011).

Além dessas alterações, outras de natureza química, bioquímica e enzimática também são passíveis de ocorrer, neste período, promovendo alterações nas características organolépticas das frutas, tornando-as inaptas ao consumo.

Nesse contexto, os métodos de conservação visam retardar os estágios de amadurecimento e senescência das frutas bem como evitar a contaminação por microrganismos, mantendo-as aptas para o consumo. Dentre os principais métodos empregados, destacam-se a refrigeração, uso de atmosferas controlada e modificada, o emprego de radiação e o uso de revestimentos comestíveis, sendo este último cada vez mais estudado e empregado (VILAS BOAS et al., 2004).

2.2 Revestimentos comestíveis

Nos últimos anos, os filmes oriundos de biopolímeros, os quais são polímeros produzidos por seres vivos ou oriundos de matérias-primas de origem renovável, têm recebido considerável destaque em relação aos filmes sintéticos, visto sua biodegradabilidade, biocompatibilidade e por causar menores danos ambientais. Além disso, esses filmes são atóxicos e passíveis de ser consumidos

junto com o produto que revestem (BOUTOOM et al., 2006). Esses materiais vêm ganhando cada vez mais espaço no mercado e vêm sendo cada vez mais estudados, a fim de ser aplicados em embalagens de alimentos e também em revestimentos comestíveis (ZHANG; MITTAL, 2010).

Os revestimentos comestíveis são definidos como uma fina camada de material comestível aplicado sobre os produtos alimentícios, desempenhando importante papel na sua conservação, distribuição e comercialização. Dentre suas funções, estão a proteção contra danos mecânicos, físicos, químicos e ataque de microrganismos (FALGUERA et al., 2011). São bastante empregados em produtos perecíveis, como frutas e vegetais, aumentando efetivamente a vida útil desses produtos, sendo, para isso, importantes suas propriedades mecânicas, ópticas, de barreira, de resistência à água e a microrganismos, viabilidade, custo e aceitação sensorial (FALGUERA et al., 2011; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009).

O material empregado como revestimento deve apresentar determinadas características, a fim de oferecer a proteção necessária. Dentre elas pode-se citar: ser comestível e atóxico, ser resistente à água e estável, durante o armazenamento, não causar perda excessiva de O_2 ou acúmulo excessivo de CO_2 , ser minimamente permeável ao vapor de água, não apresentar textura pegajosa, ter um bom desempenho de secagem, manter a qualidade do produto fresco, possuir baixa viscosidade, ser translúcido, não interferir nas características organolépticas do alimento e ser economicamente viável (DHALL, 2013).

Os biopolímeros que se destacam na utilização para revestimentos comestíveis são as proteínas (caseína, gelatina, zeína), lipídios (ceras, éteres de ácidos graxos), polissacarídeos (amido, quitosana, celulose e derivados, alginato, carragena) e a combinação destes (DHALL, 2013). Cada classe desses materiais apresenta uma característica específica e a escolha de qual deles empregar deve

ser feita, de acordo com as propriedades da fruta na qual será aplicado como revestimento, uma vez que o tipo de superfície e as alterações fisiológicas se diferenciam (CHITARRA; CHITARRA, 2005; FALGUERA et al., 2011).

2.2.1 Tipos de revestimentos e interação com a superfície da fruta

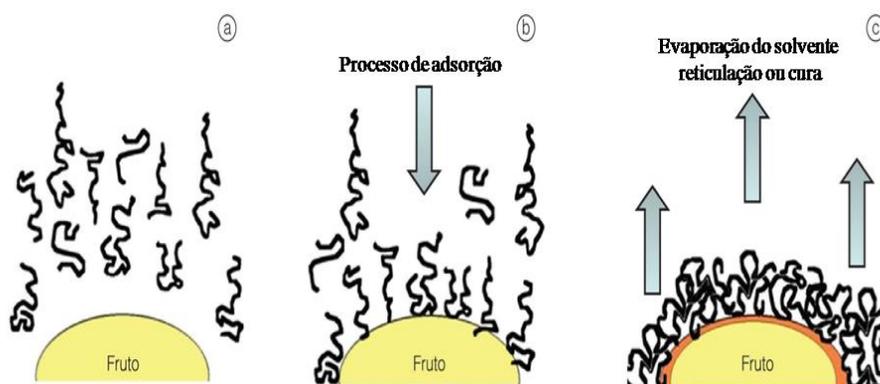
Atualmente, há uma tendência em dividir os revestimentos comestíveis em duas grandes categorias: hidrofóbicos e hidrofílicos (ASSIS; FORATO; BRITTO, 2008; ZARITZKY, 2011). Dentre os materiais hidrofóbicos, podem-se citar aqueles apolares, isto é, com ligações eletricamente neutras, incluindo grupos alquilas (CH_3 , $\text{CH}_2\text{-CH}_3$, entre outros) e aromáticos. Esses grupos tendem a excluir moléculas polares de sua redondeza, sendo dissolvidos em solventes mais apolares. Como exemplos têm-se os óleos e ácidos graxos, proteínas hidrofóbicas, parafinas, entre outros (ASSIS; BRITTO, 2014).

Já os hidrofílicos são os materiais nos quais há a predominância de grupos amino, hidroxila e carboxila (OH , NH_3^+ , COO^-), com ligações covalentes polares e com sítios carregados positivamente e negativamente. Esses sítios fazem com que haja forte interação com moléculas polares, como a água, favorecendo o acúmulo dessas moléculas ao redor dos mesmos. Esses materiais apresentam boa solubilidade em meio aquoso. Na classificação dos hidrofílicos se enquadram a celulose, a quitina, o amido, a goma xantana, a pectina e os polissacarídeos eletrólitos, como a carboximetilcelulose, o alginato, a quitosana, entre outros (ASSIS; BRITTO, 2014). Os revestimentos hidrofílicos são mais indicados para frutas com aspecto brilhante e superfícies fatiadas, que apresentam alta molhabilidade ou presença de cargas superficiais, já que esses grupos fazem interações com os grupos presentes no revestimento. Já os hidrofóbicos são preferíveis para frutas que apresentam alta taxa de transpiração,

onde a principal degradação ocorre em razão da perda de água (ASSIS; BRITTO, 2014).

O processo de revestimento da fruta pode ser realizado por imersão da mesma em solução filmogênica ou por aspersão da solução sobre a superfície da fruta, sendo que a primeira é a mais empregada (ASSIS; LEONI, 2003). Quando em contato com a superfície da fruta, a cobertura se forma por meio da adsorção das moléculas poliméricas dissolvidas no meio, estabelecendo interações, fracas ou fortes, após a evaporação do solvente (Figura 1.1). Dentre alguns tipos de ligações que podem ser formadas estão as ligações de hidrogênio, interações hidrofóbicas, ligações fracas de Vander Waals, dentre outras (ASSIS; BRITTO, 2014).

Figura 1.1 – Modelo esquemático da formação da cobertura na superfície da fruta.



Fonte: Assis e Britto (2014).

Os tipos de interação entre cobertura/casca serão formados de acordo com as características de ambos. O grau de hidrofobicidade da casca pode ser medido por meio da molhabilidade, definida pelo ângulo de contato de uma gota de água com a superfície. Como materiais com características similares têm maior afinidade, frutas com superfícies hidrofílicas estabelecem forte interação

com filmes hidrofílicos, bem como superfícies hidrofóbicas com filmes hidrofóbicos. Como exemplo, pode-se citar a utilização de um revestimento hidrofóbico para goiabas que, por sua vez, é mais hidrofóbica que a maçã, a qual pode ser revestida com um material de comportamento intermediário, enquanto as peras, por possuírem características hidrofílicas, podem ser revestidas com materiais hidrofílicos (ASSIS, 2011; ASSIS; BRITTO, 2014).

2.2.2 Polissacarídeos

Hidrocolóides e, principalmente os polissacarídeos, são os compostos mais avaliados para aplicação como revestimento comestível (FALGUERA et al., 2011). Os polissacarídeos são biopolímeros obtidos por meio da biossíntese em plantas e animais e, podem também ser sintetizados por microrganismos, como a goma xantana (RINAUDO, 2008).

A escolha pelos polissacarídeos se baseia nas suas ótimas propriedades estruturais e mecânicas que favorecem a formação da película ao redor da fruta. Entretanto, não se apresentam como uma boa barreira à umidade por serem hidrofílicos. Essa característica pode ser melhorada com a formação de nanocompósitos com outras substâncias como nanopartículas, nanofibras e nanoplacas (COMA; DESCHAMPS; MARTIAL-GROS, 2003; FALGUERA et al., 2011). A diminuição da permeabilidade ao vapor de água desses filmes, quando adicionadas tais estruturas, se dá pela formação de um caminho tortuoso através do filme e pela interação destas com o polissacarídeo, dificultando a passagem das moléculas de vapor de água (DUAN; THOMAS; HUANG, 2013; RHIM, 2011).

Como exemplo, tem-se o uso de hidroxipropilmetilcelulose (HPMC) (PARK et al., 2005; VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009), quitosana (ALISHAHI; AÏDER, 2011; BROEK et al., 2015; GALED et al., 2004;

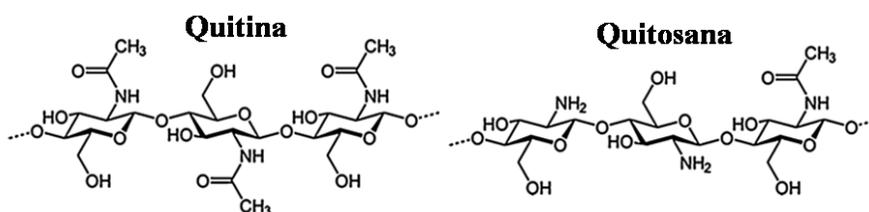
VARGAS et al., 2006), revestimentos baseados em HPMC e quitosana (ARNON et al., 2014; MÖLLER et al., 2004), amido (PINTO et al., 2014) e blendas de amido e quitosana (AQUINO; BLANK; SANTANA, 2014).

2.3 Quitosana

A quitosana é um polímero obtido a partir da quitina, a qual é um dos materiais mais abundantes na natureza e o polímero mais biossintetizado, ao lado da lignina, depois da celulose (KASAAI, 2009). A principal fonte de quitina é o exoesqueleto de crustáceos, sendo a principal fonte utilizada pela indústria. Pode ser encontrada também em fungos, protozoários, microalgas verdes e insetos (AZEVEDO et al., 2007; BROEK et al., 2015).

A composição principal da quitina é uma cadeia linear composta de unidades de β -(1,4)-2-acetamida-2-dioxi-glicopiranosose com baixa quantidade de resíduos de β -(1,4)-2-amino-2-dioxi-d-glicopiranosose, sendo um polímero altamente acetilado e insolúvel em água (YEUL; RAYALU, 2012). Já a cadeia de quitosana, obtida após o processo de desacetilação, possui a mesma composição, entretanto, com grau de desacetilação que varia entre 70% e 95% (Figura 1.2) (KASAAI, 2009).

Figura 1.2 – Estrutura da quitina e quitosana.

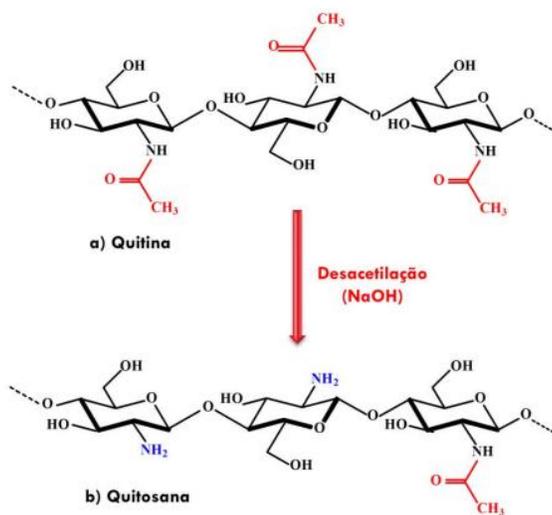


Fonte: Adaptado de Broek et al. (2015).

A quitosana se apresenta como um polímero semicristalino no estado sólido, apresentando em sua fase cristalina uma célula unitária ortorrômbica, com parâmetros de rede $a = 0,807$ nm, $b = 0,844$ nm e $c = 1,034$ nm (ROLLER; COVILL, 1999).

Para o processo de desacetilação da quitina, primeiramente, é necessário promover a desmineralização e a desproteíntização da quitina, em função da mesma estar envolta por outros compostos como minerais e proteínas presentes na carapaça dos crustáceos. Esse processo se dá por via química, empregando soluções diluídas de ácido clorídrico (HCl) e hidróxido de sódio (NaOH), seguido por um processo de descoloração com permanganato de potássio (KMnO_4) e ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). O produto obtido é a quitina com diversos grupos acetil (NHCOCH_3) em sua cadeia. A desacetilação é feita, então, com um tratamento alcalino com NaOH, retirando-se os grupos acetil e obtendo a quitosana (Figura 1.3)(AZEVEDO et al., 2007; BROEK et al., 2015; PILLAI; PAUL; SHARMA, 2009).

Figura 1.3 – Processo de desacetilação da quitina para obtenção da quitosana.

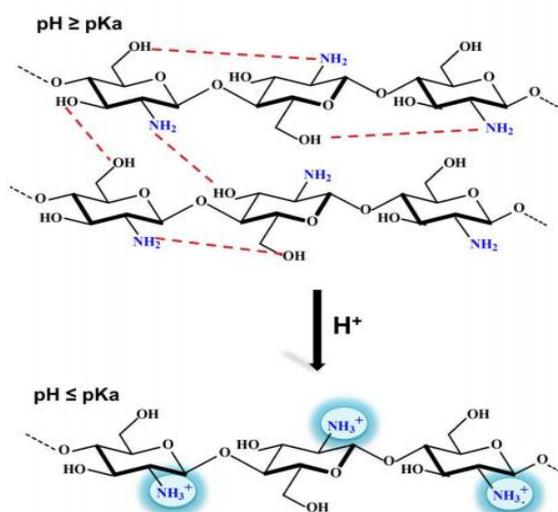


Fonte: Figueiredo (2014).

As propriedades finais da quitosana são influenciadas por diversos parâmetros, durante o processo de obtenção, tais como: concentração do agente alcalino, tempo de incubação, interação quitina e agente alcalino, temperatura e a origem da quitina empregada (BROEK et al., 2015). Tais parâmetros irão influenciar diretamente no grau de sua desacetilação e em sua massa molecular obtida após o processo, o que irá determinar suas propriedades (KAUR; DHILLON, 2014).

A maioria das quitosanas é insolúvel em água e, na maioria dos solventes orgânicos comuns, apresentando solubilidade apenas em soluções aquosas ácidas, em pH menores que seu pKa, que varia entre 5,5 e 6,5. Em meios ácidos, os grupos amino (-NH_2) se tornam protonados (-NH_3^+), fazendo com que haja uma repulsão eletrostática entre as moléculas de quitosana, enfraquecendo as interações de hidrogênio antes existentes entre as mesmas e favorecendo as interações polímero-solvente (Figura 1.4) (KAUR; DHILLON, 2014; PANDEY; MISHRA, 2011).

Figura 1.4 – Protonação dos grupos amino (NH_2) presentes na quitosana.



Fonte: Figueiredo (2014)

O efeito antimicrobiano da quitosana tem sido relatado em diversos estudos (TSAI et al., 2002; VARGAS et al., 2006). Entretanto, tal efeito tem se mostrado proporcional ao grau de sua desacetilação, visto os mecanismos de inibição dos microrganismos, sendo mais eficiente contra bactérias do que fungos, e com atividade comprovada contra bactérias como *Staphylococcus aureus*, *Listeria monocytogenes*, *Pseudomonas aeruginosa*, *Escherichia coli*, *Shigella dysenteriae*, *Vibrio cholerae*, além de fungos como *Sclerotinia sclerotium*, *Botrytis cinérea*, *Monilinia fructicola*, *Rhizopus stolonifer* e *Aspergillus Niger* (COMA; DESCHAMPS; MARTIAL-GROS, 2003; TSAI et al., 2002; VARGAS et al., 2006).

Sua boa capacidade de formação de filmes aliada à sua biocompatibilidade e biodegradabilidade têm gerado diversos estudos, a fim de se utilizar a quitosana em embalagens biodegradáveis e revestimentos comestíveis, além de outras aplicações (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). O filme de quitosana pode ser obtido por meio do método *casting*, o qual consiste em se espalhar a solução filmogênica sobre uma superfície lisa até que ocorra a evaporação do solvente (DEBEAUFORT; QUEZADA-GALLO; VOILLEY, 1998). Nessa condição, apresenta boas propriedades mecânicas, como resistência à tração e alongamento, boa capacidade de adesão a superfícies e permeabilidade seletiva a gases, como O₂ e CO₂. No entanto, é altamente permeável ao vapor de água, o que pode limitar seu emprego em embalagens, não oferecendo proteção a determinados tipos de alimentos, principalmente em ambientes com alta umidade (ELSABEE; ABDU, 2013).

A melhoria das propriedades dos filmes de quitosana, principalmente as mecânicas e as de barreira ao vapor de água, têm sido proporcionadas por meio da formação de compósitos, blendas, adição de plastificantes e outras substâncias, além da utilização de nanomateriais, como nanopartículas, nanoargilas ou nanofibras (ARNON et al., 2014; ASSIS; LEONI, 2003;

ELSABEE; ABDU, 2013; FALGUERA et al., 2011; GIANNAKAS et al., 2014; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). No entanto, a adição de outros compostos à quitosana pode alterar a sua atividade antimicrobiana (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010).

Suas aplicações têm sido as mais variadas. Na agricultura, é empregada em mecanismos defensivos e adubo de plantas; no tratamento de água, para remoção de íons metálicos e floculante para clarificação; na área biomédica, como suturas cirúrgicas, implantes dentários, lentes de contato e liberação controlada de drogas; na indústria de cosméticos, como esfoliante para pele, tratamento de acne e hidratante capilar; na área biofarmacêutica, como anticoagulante, agente imunológico e hemostático; e na área alimentícia, como fibras dietéticas, redutor de colesterol, fungicida, bactericida, filmes e revestimentos comestíveis (AZEVEDO et al., 2007).

2.3.1 Quitosana como revestimento comestível de frutas

A quitosana vem sendo empregada como revestimento de frutas por diversos autores, em razão da sua gama de propriedades e com o objetivo principal de aumentar a vida útil das mesmas (ABUGOCH et al., 2015; CORTEZ-VEGA et al., 2014; DUAN et al., 2011; MÖLLER et al., 2004; SÁNCHEZ et al., 2014; VARGAS et al., 2006).

Galed et al. (2004) avaliaram a vida útil de frutas cítricas, laranja Valência e mexerica, utilizando a quitosana como revestimento. A laranja Valência foi conservada por, aproximadamente, 22 semanas e a mexerica por 6 semanas, a uma temperatura de 4°C.

Em pera Rocha minimamente processada, mantida a 4°C por 10 dias, o uso do revestimento de quitosana reduziu a perda de massa, manteve a firmeza e reduziu o escurecimento da fruta, preservando sua qualidade e aumentando sua

vida de prateleira (SÁNCHEZ et al., 2014). Amoras foram conservadas por 32 dias a 4°C, quando utilizado o revestimento de quitosana misturado à proteína de quinoa e óleo de girassol (ABUGOCH et al., 2015).

Nesse contexto, a utilização da quitosana como revestimento comestível se apresenta como alternativa viável para a manutenção da qualidade das frutas e o aumento da vida de prateleira das mesmas. Adiciona-se o fato de que alguns compostos ainda podem ser incorporados à mesma, a fim de aprimorar suas funções. A adição de agentes de reforço, como argilominerais, tende a melhorar suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, características necessárias a um bom revestimento (CORTEZ-VEGA et al., 2014; FALGUERA et al., 2011; RHIM; PARK; HA, 2013).

2.4 Argilas

As argilas são materiais que já vêm sendo usados pelo homem há muitos anos, quando eram empregadas na produção de objetos de “barro cozido” como, por exemplo, tijolos e vasos. Mais recentemente, suas aplicações têm sido as mais diversas, desde o emprego em fertilizantes, tijolos refratários, adsorventes, agentes clarificantes de óleos e gorduras, tintas até cargas para polímeros e elastômeros (CHAGAS, 1996; SANTOS, 1989, 2002). Suas diferentes aplicações estão relacionadas à variedade de argilas existentes e às suas propriedades, como inchamento, propriedades reológicas e coloidais, plasticidade, adsorção, entre outras (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Seu emprego na formação de nanocompósitos a partir de matriz polimérica tem sido amplamente investigado, promovendo consideráveis melhorias na propriedade de permeabilidade ao vapor de água e na resistência mecânica à tração (AZEVEDO et al., 2015a; BARICK; TRIPATHY, 2011;

DARAEI et al., 2013; DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003; GÜNIŠTER et al., 2007).

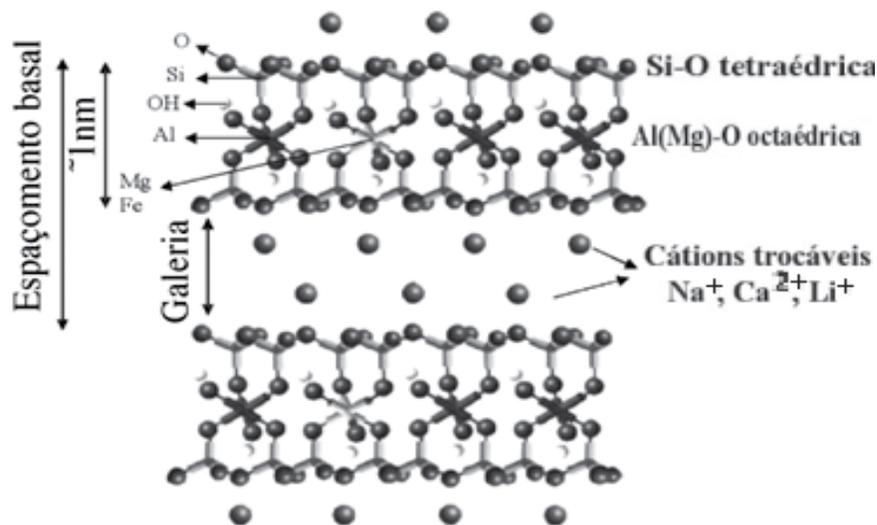
2.4.1 Montmorilonita

A montmorilonita (MMT) é o argilomineral mais abundante dentre as esmectitas e recebe esse nome em virtude da região na qual foi identificada por Knight em 1986, Montmorillon, cidade situada na região de Poitou na França (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

A fórmula química geral da MMT é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, sendo M o cátion trocável (SANTOS, 1989). Quando esse cátion é o sódio (Na^+) ela recebe o nome de MMT sódica ou MMT-Na.

A MMT pertence ao grupo dos filossilicatos e apresenta lamelas constituídas por duas camadas de sílica tetraédrica fundida a uma folha octaédrica de hidróxido de alumínio (Figura 1.5) (NAGARAJAN et al., 2014).

Figura 1.5 – Estrutura da montmorilonita.



Fonte: Paiva, Morales e Díaz (2008).

A estrutura de lamelas da partícula de MMT apresenta continuidade nos eixos a e b e possui orientação paralela nos planos (001) dos cristais, originando tamanhos de partícula que podem variar de 0,1 μm a 2 μm . As lamelas apresentam um perfil irregular e podem chegar a um diâmetro de 100 nm, enquanto que a espessura é de, aproximadamente, 1 nm, o que resulta em uma alta razão de aspecto (MERINSKA et al., 2002; PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008).

Entre as lamelas existem lacunas, as quais são denominadas galerias, onde estão presentes os cátions trocáveis e muitas vezes moléculas de água. A presença desses compensa a carga negativa gerada por substituição isomórfica nas lamelas. O empilhamento das mesmas é feito por meio de forças polares fracas e ligações de Van der Waals (MERINSKA et al., 2002).

Os cátions trocáveis, que no caso da MMT-Na é o Na^+ , recebem esse nome pelo fato de poderem ser trocados por outros cátions ou moléculas carregadas de forma reversível, possibilitando a formação de argilas modificadas através desse processo (SANTOS, 1989).

2.5 Nanocompósitos de matriz polimérica

Compósitos são materiais compostos por uma matriz contínua e uma fase descontínua ou fase dispersa ou enchimento (MATHEWS; ROWLINGS, 1994), sendo que a matriz pode ser composta por diferentes classes de materiais. Nos compósitos de matrizes poliméricas, na qual a matriz é um polímero, diferentes tipos de cargas podem ser empregados como fibras, placas ou partículas (ARORA; PADUA, 2010).

Nanocompósitos são compósitos nos quais a fase dispersa é composta de partículas que apresentam pelo menos uma de suas dimensões em escala

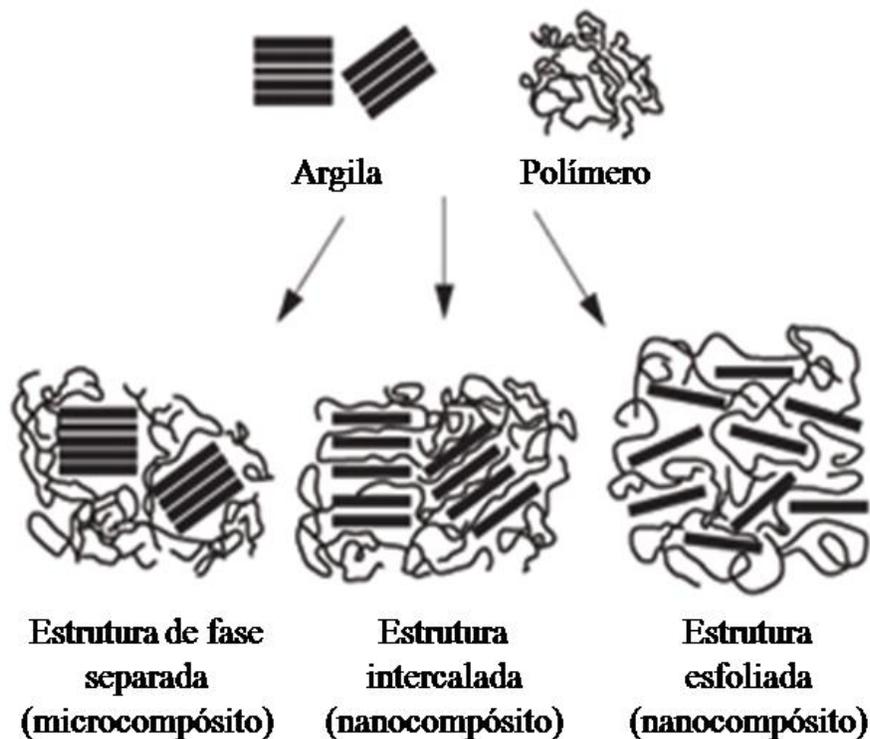
nanométrica (1 – 100 nm). Como as nanopartículas apresentam uma alta razão de aspecto, os nanocompósitos apresentam propriedades melhoradas frente à matriz sem reforço (ARORA; PADUA, 2010; RHIM; NG, 2007). Como fase dispersa em polímeros são utilizadas nanofibras, nanoplacas ou nanopartículas. Os agentes adicionados aos polímeros têm a finalidade de melhorar, principalmente, as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes (ARORA; PADUA, 2010).

2.5.1 Nanocompósitos polímero/argila

A adição de nanoargilas aos filmes poliméricos tem se mostrado bastante eficiente quanto à melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas (GIANNAKAS et al., 2014; NAGARAJAN et al., 2014).

Quando adicionadas a um composto polimérico, as nanoargilas tendem a formar três tipos de estruturas: de fase separada, intercalada e esfoliada (Figura 1.6). No compósito de fase separada há a formação de um microcompósito, uma vez que neste as partículas de argila estão dispersas inteiras na matriz polimérica, sem separação das suas camadas. Já nas demais estruturas, há a formação de nanocompósitos, uma vez que ocorre a separação das lamelas da argila, as quais apresentam uma espessura nanométrica, da ordem de aproximadamente 1 nm. Na intercalada, uma pequena porção do polímero é inserida entre as camadas de argila, formando uma estrutura multicamadas bem ordenada. Na esfoliada, as camadas da argila são completamente separadas e se dispersam pela matriz. O tipo de estrutura formada vai depender da quantidade e do tipo de argila adicionada (ELSABEE; ABDU, 2013).

Figura 1.6 – Estruturas dos compósitos polímero/argila.



Fonte: Paiva, Morales e Díaz (2008).

Moreira et al.(2013) investigaram a adição de brucita em filmes de amido. Eles constataram que uma concentração de 1% m/m de brucita foi capaz de dobrar o módulo elástico dos filmes de amido.

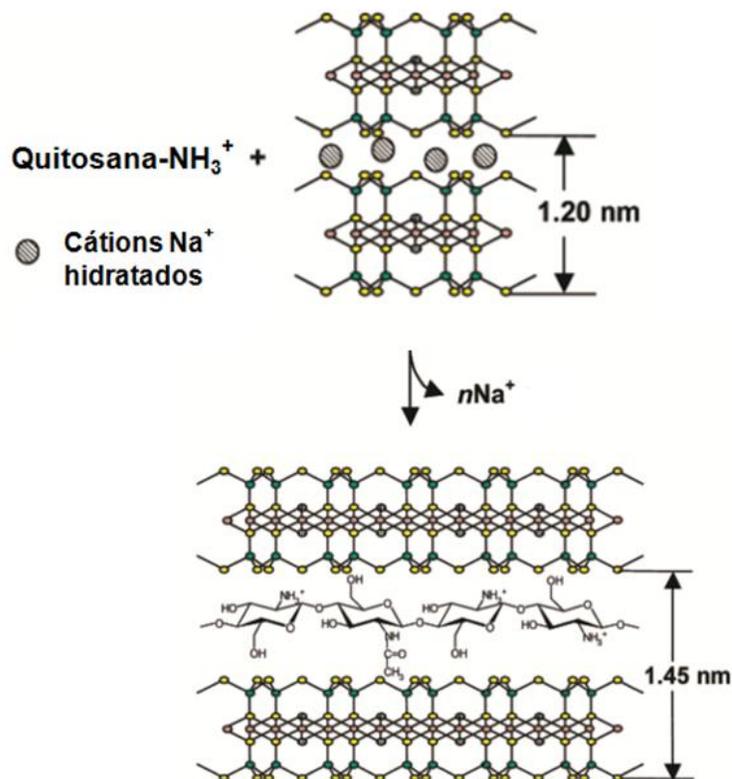
A MMT quando adicionada a filmes de proteínas de soro de leite reduziu a capacidade de absorção, a umidade e a permeabilidade ao vapor de água e aumentou a temperatura de decomposição dos filmes (AZEVEDO et al., 2015b). Quanto às propriedades mecânicas, ocorreu um aumento no módulo elástico, na tensão máxima, na elongação e na tensão da ruptura com o aumento da concentração de MMT adicionada (AZEVEDO et al., 2015a).

2.5.1.1 Nanocompósitos quitosana/MMT

Os polímeros tradicionalmente empregados, provenientes de fontes petrolíferas e não biodegradáveis, têm causado grandes impactos ambientais (RHIM; PARK; HA, 2013). Assim, a busca por materiais alternativos, como os biopolímeros, que são obtidos a partir de fontes renováveis e são biodegradáveis, vem crescendo a cada dia. Como exemplos, podem-se citar os polissacarídeos, como o amido e a quitosana. Entretanto, propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água destes polímeros são inferiores as de polímeros sintéticos, como polietileno e polipropileno e, assim, se faz necessário encontrar maneiras de aprimorar as mesmas (WANG et al., 2005). Além disso, para aplicação em revestimentos comestíveis, os biopolímeros, como os polissacarídeos, são atóxicos e podem ser consumidos juntamente com o alimento (BOUTOOM et al., 2006). Nesse contexto, os nanocompósitos quitosana/argila vem sendo amplamente estudados, a fim de melhorar suas propriedades e aumentar sua gama de aplicações.

A quitosana, quando em meio ácido, apresenta uma natureza policatiônica, possui uma boa interação com a MMT sódica, podendo formar nanocompósitos intercalados, por meio de troca catiônica. Com essa intercalação, ocorre um aumento da distância interplanar basal da MMT (Figura 1.7). A presença de grupos amino protonados (NH_3^+) e hidroxila (OH) podem formar ligações de hidrogênio com os grupos hidroxila (OH) presentes nas lamelas de MMT, além de interações eletrostáticas com as cargas negativas da superfície da argila, o que acarreta fortes interações entre ambas (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Figura 1.7 – Intercalação da quitosana na MMT.



Fonte: Darder, Colilla e Ruiz-Hitzky (2003).

Wang et al. (2005) obtiveram um nanocompósito quitosana/MMT intercalado e esfoliado com baixas concentrações de MMT e intercalado-floculado em altas concentrações. A adição da nanoargila melhorou a estabilidade térmica dos nanocompósitos e aumentou o módulo elástico com o aumento da concentração de MMT adicionada.

Giannakas et al. (2014) também avaliaram os efeitos da adição de MMT - Na em filmes à base de quitosana. O nanocompósito formado apresentou estrutura na forma intercalada ou parcialmente esfoliada e resultou num aumento da rigidez do filme de até 100%, da resistência à tração de até 70% e provocou

uma diminuição no alongamento de ruptura de cerca de 75%. Quanto à absorção de água e a permeabilidade à água, ambas foram diminuídas pela dispersão das nanopartículas.

Vlacha et al. (2016) avaliaram a influência de diferentes agentes plastificantes na produção de nanocompósitos quitosana/MMT-Na para aplicação em embalagens. Foi observado que com a adição de MMT, houve um aumento considerável no módulo elástico e diminuição na taxa de permeabilidade ao vapor de água. Além disso, a presença da MMT favoreceu o efeito plastificante dos compostos adicionados.

2.5.2 Nanocompósitos como revestimentos de frutas

A MMT, apesar de não ser aprovada em aplicação para fins alimentícios, é reconhecida como um material de baixa toxicidade, e já vem sendo aplicada em produtos farmacêuticos, como excipientes ou ingredientes ativos (WANG; DU; LUO, 2008). Mais recentemente, tem sido estudada como reforço em revestimentos comestíveis (AZEREDO et al., 2012; CORTEZ-VEGA et al., 2014) e filmes comestíveis (SLAVUTSKY et al., 2014).

No revestimento de acerola, foram comparados filmes de purê de acerola e alginato reforçados com MMT-Na e *whiskers* de celulose. Ambos os reforços diminuíram a permeabilidade ao vapor de água dos filmes, no entanto, quando aplicados como revestimento, o nanocompósito com MMT-Na se mostrou mais efetivo na diminuição da perda de massa da acerola, durante o armazenamento, além de preservar melhor a cor natural da mesma (AZEREDO et al., 2012).

A influência da adição de MMT-Na na formação de nanocompósitos com amido e goma de cajueiro foi avaliada por Pinto et al. (2014), para a utilização como revestimento de castanha de caju. Foi observada uma melhora

nas propriedades mecânicas e de barreira do filme e, nas castanhas revestidas, o nanocompósito se mostrou mais efetivo contra a perda de massa durante os 120 dias de armazenamento.

Cortez-Vega et al. (2014) utilizaram de nanocompósito de MMT-Na com isolado proteico de corvina no revestimento de mamão papaia minimamente processado. O mamão revestido com nanocompósito apresentou uma perda de massa 5,25% menor do que o revestimento composto apenas pelo isolado proteico de corvina, além de apresentar menor diminuição da firmeza, brilho, pH e menor incidência de microrganismos, atuando no aumento do tempo de vida útil do mamão.

REFERÊNCIAS

- ABUGOCH, L. et al. Shelf-life of fresh blueberries coated with quinoa protein/chitosan/sunflower oil edible film. **Journal of the Science of Food and Agriculture**, Leuven, v. 96, n. 2, p. 619-626, Feb. 2015.
- ALISHAHI, A.; AİDER, M. Applications of chitosan in the seafood industry and aquaculture: a review. **Food and Bioprocess Technology**, Dublin, v. 5, n. 3, p. 817-830, Aug. 2011.
- AQUINO, A. B.; BLANK, A. F.; SANTANA, L. C. L. Impact of edible chitosan-cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. **Food Chemistry**, Reading, v. 171, p. 108-116, Sept. 2014.
- ARNON, H. et al. Effects of carboxymethyl cellulose and chitosan bilayer edible coating on postharvest quality of citrus fruit. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 87, p. 21-26, Jan. 2014.
- ARORA, A.; PADUA, G. W. Review: nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 75, n. 1, p. 43-49, Jan./Feb. 2010.
- ASSIS, O. B. G. Características físico-químicas de coberturas comestíveis sobre frutas e hortaliças. In: JORNADAS INTERNACIONAIS SOBRE AVANÇO DA TECNOLOGIA DE FILMES E COBERTURAS FUNCIONAIS EM ALIMENTOS, 3.; JORNADA DA AGROBIO ANVASES, 3., 2011, Campinas. **Anais...** Campinas: Ed. UNICAMP, 2011. p. 20-21.
- ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Revisão: coberturas comestíveis protetoras em frutas: fundamentos e aplicações. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v. 17, p. 87-97, abr./jun. 2014.
- ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos comestíveis protetores em frutos minimamente processados. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 22, n. 160, p. 99-106, abr. 2008.
- ASSIS, O. B. G.; LEONI, A. M. Filmes comestíveis de quitosana. **Revista Biotecnologia Ciência e Desenvolvimento**, Brasília, DF, n. 1996, p. 33-38, jan. 2003.

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanoreinforced alginate-acerola puree coatings on acerola fruits. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 113, n. 4, p. 505-510, Dec. 2012.

AZEVEDO, V. M. et al. Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: effect of montmorillonite and citric acid on structural, thermal, morphological and mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 48, p. 179-188, June 2015a.

AZEVEDO, V. M. et al. Whey protein isolate biodegradable films: influence of the citric acid and montmorillonite clay nanoparticles on the physical properties. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 43, p. 252-258, Jan. 2015b.

AZEVEDO, V. V. C. et al. Quitina e quitosana: aplicações como biomateriais. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, Campina Grande, v. 3, p. 27-34, dez. 2007.

BARICK, A. K.; TRIPATHY, D. K. Effect of organically modified layered silicate nanoclay on the dynamic viscoelastic properties of thermoplastic polyurethane nanocomposites. **Applied Clay Science**, Orleans, v. 52, n. 3, p. 312-321, May 2011.

BOUTOOM, T. et al. Effect of plasticizer type and concentration on the edible film from water soluble fish proteins in Surimi wash water. **Food Science and Technology International**, Valência, v. 12, n. 2, p. 119-162, Apr. 2006.

BROEK, L. A. M. van den et al. Chitosan films and blends for packaging material. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 116, p. 237-242, Feb. 2015.

CHAGAS, A. P. **Argilas, as essências da terra**. 2. ed. São Paulo: Moderna, 1996. 54 p.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed., rev. e ampl. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 783 p.

COMA, V.; DESCHAMPS, A.; MARTIAL-GROS, A. Bioactive packaging materials from edible chitosan polymer: antimicrobial activity assessment on dairy-related contaminants. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 68, n. 9, p. 2788-2792, Dec. 2003.

CORTEZ-VEGA, W. R. et al. Using edible coatings from Whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) protein isolate and organo-clay nanocomposite for improve the conservation properties of fresh-cut “Formosa” papaya. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Berlin, v. 22, p. 197-202, Apr. 2014.

DARAEI, P. et al. Novel thin film composite membrane fabricated by mixed matrix nanoclay/chitosan on PVDF microfiltration support: preparation, characterization and performance in dye removal. **Journal of Membrane Science**, State College, v. 436, p. 97-108, June 2013.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-Clay nanocomposites based on chitosan intercalated in Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, Edmonton, v. 15, n. 20, p. 3774-3780, Oct. 2003.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 38, n. 4, p. 299-313, May 1998.

DHALL, R. K. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 53, n. 5, p. 435-50, Jan. 2013.

DROBY, S.; WISNIEWSKI, M.; BENKEBLIA, N. **Postharvest biology and technology of tropical and subtropical fruits**. Amsterdam: Elsevier, 2011. 534 p.

DUAN, J. et al. Effect of edible coatings on the quality of fresh blueberries (Duke and Elliott) under commercial storage conditions. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 59, n. 1, p. 71-79, Jan. 2011.

DUAN, Z.; THOMAS, N. L.; HUANG, W. Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, State College, v. 445, p. 112-118, 2013.

ELSABEE, M. Z.; ABDOU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering: C**, Raleigh, v. 33, n. 4, p. 1819-1841, Jan. 2013.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, Colney, v. 22, n. 6, p. 292-303, June 2011.

FIGUEIREDO, J. S. L. **Síntese e caracterização de copolímeros de polietilenoglicol monometil éter em quitosana cationizada para futuras aplicações em biotecnologia**. 2014. 100 p. (Doutorado em Biotecnologia)-Universidade Estadual Paulista “Júlio Mesquita Filho”, Araraquara, 2014.

FOOD AND AGRICULTURE ORGANIZATION OF THE UNITED NATIONS. **Food wastage footprint impacts on natural resources**. Rome, 2013. Disponível em: <<http://www.fao.org/docrep/018/i3347e/i3347e.pdf>>. Acesso em: 20 dez. 2016.

GALED, G. et al. Application of MRI to monitor the process of ripening and decay in citrus treated with chitosan solutions. **Magnetic Resonance Imaging**, Nashville, v. 22, n. 1, p. 127-137, Jan. 2004.

GIANNAKAS, A. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, Worcester, v. 108, p. 103-111, Aug. 2014.

GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 67, n. 3, p. 358-365, Feb. 2007.

JAY, J. M. **Microbiologia de alimentos**. 7. ed. Porto Alegre: Artmed, 2007. 712 p.

KASAAI, M. R. Various methods for determination of the degree of N-acetylation of chitin and chitosan: a review. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, München, v. 57, n. 5, p. 1667-1676, Mar. 2009.

KAUR, S.; DHILLON, G. S. The versatile biopolymer chitosan: potential sources, evaluation of extraction methods and applications. **Critical reviews in Microbiology**, Glasgow, v. 40, n. 2, p. 155-175, May 2014.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 82, n. 2, p. 305-315, Sept. 2010.

MATHEWS, F. L.; RAWLINGS, R. D. **Composite materials: engineering and science**. London: Chapman and Hall, 1994. 470 p.

MERINSKA, D. et al. Polymer/clay nanocomposites based on MMT/ODA intercalates. **Composite Interfaces**, Cleveland, v. 9, n. 6, p. 529-540, Jan. 2002.

MÖLLER, H. et al. Antimicrobial and physicochemical properties of chitosan-HPMC-based films. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, München, v. 52, n. 21, p. 6585-6591, Oct. 2004.

MOREIRA, F. K. V. et al. Brucite nanoplates reinforced starch bionanocomposites. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 92, n. 2, p. 1743-1751, Feb. 2013.

NAGARAJAN, M. et al. Characteristics of bio-nanocomposite films from tilapia skin gelatin incorporated with hydrophilic and hydrophobic nanoclays. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 143, p. 195-204, Oct. 2014.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 213-226, June 2008.

PANDEY, S.; MISHRA, S. B. Organic-inorganic hybrid of chitosan/organoclay bionanocomposites for hexavalent chromium uptake. **Journal of Colloid and Interface Science**, Uppsala, v. 361, n. 2, p. 509-520, Sept. 2011.

PARK, S. et al. Antifungal coatings on fresh strawberries (*Fragaria* × *ananassa*) to control mold growth during cold storage. **Journal of Food Science**, Uppsala, v. 70, n. 4, p. 202-207, May 2005.

PILLAI, C. K. S.; PAUL, W.; SHARMA, C. P. Chitin and chitosan polymers: chemistry, solubility and fiber formation. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, v. 34, n. 7, p. 641-678, July 2009.

PINTO, A. M. B. et al. Starch-cashew tree gum nanocomposite films and their application for coating cashew nuts. **LWT - Food Science and Technology**, Athens, v. 62, n. 1, p. 549-554, June 2014.

RHIM, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite: effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 86, n. 2, p. 691-699, 2011.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 47, n. 4, p. 411-433, Apr. 2007.

RHIM, J. W.; PARK, H. M.; HA, C. S. Bio-nanocomposites for food packaging applications. **Progress in Polymer Science**, Pittsburg, v. 38, n. 10/11, p. 1629-1652, 2013.

RINAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. **Polymer International**, Gwangju, v. 57, p. 397-430, Mar. 2008.

ROLLER, S.; COVILL, N. The antifungal properties of chitosan in laboratory media and apple juice. **International Journal of Food Microbiology**, Grugliasco, v. 47, n. 1/2, p. 67-77, Mar. 1999.

SÁNCHEZ, C. et al. Effect of chitosan coating on quality and nutritional value of fresh-cut "Rocha" pear. **Emirates Journal of Food and Agriculture**, Al Ain, v. 27, n. 2, p. 206-214, Dec. 2014.

SANTOS, C. P. F. et al. Caracterização e usos de argilas bentonitas e vermiculitas para adsorção de cobre (II) em solução. **Cerâmica**, São Paulo, v. 48, p. 178-182, out./dez. 2002.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1989. 408 p.

SILVA, J. de S.; FINGER, F. L.; CORRÊA, P. C. Armazenamento de frutas e hortaliças. In: SILVA, J. de S. (Ed.). **Secagem e armazenagem de produtos agrícolas**. 2. ed. Viçosa, MG: Aprenda Fácil, 2008. p. 531-538.

SLAVUTSKY, A. M. et al. Preparation and characterization of montmorillonite/brea gum nanocomposites films. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 35, p. 270-278, Mar. 2014.

TSAI, G. J. et al. Antimicrobial activity of shrimp chitin and chitosan from different treatments and applications of fish preservation. **Fisheries Science**, Tokio, v. 68, n. 1, p. 170-177, Feb. 2002.

VALENCIA-CHAMORRO, S. A. et al. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)-lipid edible composite coatings on postharvest decay development and quality attributes of cold-stored "Valencia" oranges. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 54, n. 2, p. 72-79, Nov. 2009.

VARGAS, M. et al. Quality of cold-stored strawberries as affected by chitosan-oleic acid edible coatings. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 41, n. 2, p. 164-171, Aug. 2006.

VILAS BOAS, B. M. et al. Qualidade pós-colheita de melão “Orange Flesh” minimamente processado armazenado sob refrigeração e atmosfera modificada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 424-427, dez. 2004.

VLACHA, M. et al. On the efficiency of oleic acid as plasticizer of chitosan/clay nanocomposites and its role on thermo-mechanical, barrier and antimicrobial properties: comparison with glycerol. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 57, p. 10-19, Jan. 2016.

WANG, S. F. et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, Aubière, v. 90, n. 1, p. 123-131, Mar. 2005.

WANG, X.; DU, Y.; LUO, J. Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity. **Nanotechnology**, New Haven, v. 19, n. 6, Feb. 2008. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21730713>>. Acesso em: 10 jan. 2017.

YEUL, V. S.; RAYALU, S. S. Unprecedented chitin and chitosan: a chemical overview. **Journal of Polymers and the Environment**, Coventry, v. 21, n. 2, p. 606-614, July 2012.

ZARITZKY, N. Edible coating to improve food quality and safety. In: AGUILERA, J. M. et al. (Ed.). **Food engineering interfaces**. New York: Springer, 2011. p. 631-660.

ZHANG, H.; MITTAL, G. Biodegradable protein-based films from plant resources: a review. **Environmental Progress & Sustainable Energy**, Youngstown, v. 29, n. 2, p. 203-220, May 2010.

CAPÍTULO 2: AVALIAÇÃO DAS PROPRIEDADES MORFOLÓGICAS, ESTRUTURAIS, TÉRMICAS, MECÂNICAS, DE BARREIRA E FÍSICO-QUÍMICAS DOS NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/MMT

RESUMO

O grande impacto ambiental que vem sendo causado pelo uso excessivo de materiais oriundos de fontes petrolíferas tem estimulado a busca e o estudo de materiais que sejam biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis. Com isso, os biopolímeros vêm ganhando cada vez mais espaço. Dentre eles, podemos destacar a quitosana, que é obtida a partir da quitina, encontrada no exoesqueleto de crustáceos. Entretanto, não se apresenta como boa barreira a vapor de água e apresenta propriedades mecânicas inferiores às de alguns polímeros oriundos de fontes petrolíferas. A formação de nanocompósitos, com a adição de nanoargilas, pode atuar na melhoria de tais propriedades, ampliando suas aplicações. Com isso, objetivou-se, neste trabalho, avaliar a influência da adição de montmorilonita sódica (MMT) nas propriedades de filmes de quitosana. A estrutura dos nanocompósitos foram avaliadas por meio de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR) e difração de raios X(DRX) e as propriedades térmicas por análise termogravimétrica (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Além dessas, foram avaliadas a solubilidade em água, permeabilidade ao vapor de água, resistência à tração e suas propriedades ópticas na faixa da luz visível. Os resultados mostraram a possível formação de nanocompósitos de estrutura esfoliada em baixas concentrações de MMT e de estrutura intercalada em maiores concentrações. A taxa de permeabilidade ao vapor de água foi melhorada com a adição de 0,5% m/m e 4,0% m/m de argilomineral. Já, o módulo de elasticidade foi aumentado significativamente com uma concentração de 0,5% m/m de MMT. A porcentagem de luz transmitida na faixa do visível dos nanocompósitos aumentou em algumas concentrações de MMT adicionada, não influenciando na transparência dos filmes. Assim, pode-se concluir que a adição de apenas 0,5% m/m de MMT à matriz de quitosana já promove uma melhora significativa nas propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas.

Palavras-chave: Biopolímeros, nanocompósitos, quitosana, MMT.

ABSTRACT

The great environmental impact that has been caused by the excessive use of materials derived from petroleum sources has stimulated the search for and study of materials that are biodegradable and derived from renewable sources. With this, biopolymers have gained more space. Among them, chitosan can be highlighted, obtained from chitin, found in the exoskeleton of crustaceans. However, it is not presented as a good barrier to water vapor and presents mechanical properties inferior to those of a few polymers derived from petroleum sources. The formation of nanocomposites, with the addition of nanoclays, can act in the improvement of such properties, widening its applications. Therefore, the objective of this work was to evaluate the influence of the addition of sodium montmorillonite (MMT) over the properties of chitosan films. The structures of the nanocomposites was evaluated by means of scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR) and X-ray diffraction (XRD), the thermal properties were evaluated by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The solubility in water, permeability to water vapor, resistance to traction and optic properties in the visible light range were also evaluated. The results showed the possible formation of nanocomposites of exfoliated structure in low concentrations of MMT and intercalated structure in higher concentrations. The water vapor permeability rate improved with the addition of 0.5% w/w and 4.0% w/w of clay. The elasticity module significantly increased with a concentration of 0.5% w/w of MMT. The percentage of light transmitted in the visible range of the nanocomposites increased in some of the MMT concentrations, having no influence over the transparency of the films. In conclusion, only the addition of 0.5% w/w of MMT to the chitosan matrix significantly improves the properties of the barrier to water vapor and mechanical properties.

Key-words: Biopolymers, nanocomposites, chitosan, MMT.

1 INTRODUÇÃO

A busca por materiais biodegradáveis e de fontes renováveis tem aumentado em diversos setores, sendo o de embalagens de alimentos um dos grandes interessados. Sendo a quitosana um polímero proveniente da quitina, com boas propriedades para formar filmes, biodegradável e atóxica, sua aplicação em embalagem de alimentos é promissora, desde que sofra melhorias em suas propriedades de barreira ao vapor de água, fator este que pode limitar a quais tipos de alimentos poderá ser empregada, e em suas propriedades mecânicas (ELSABEE; ABDOU, 2013; MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010).

Uma das formas de aprimorar as propriedades de matrizes poliméricas é com a adição de agentes de reforço, sintetizando compósitos (ARORA; PADUA, 2010). Com o advento da nanotecnologia e estudos mais aprofundados da área, a adição de estruturas com uma de suas dimensões nanométricas, como nanoplacas, nanopartículas e nanofibras, formando nanocompósitos, vem ganhando grande destaque promovendo a melhoria requerida em propriedades mecânicas e de permeabilidade ao vapor de água (ARORA; PADUA, 2010; RHIM; NG, 2007).

Os argilominerais podem ser empregados como agentes de reforço em filmes poliméricos. Eles apresentam estruturas lamelares de espessura nanométrica e, quando dispersos na matriz polimérica, tendem a se intercalar ou se esfoliar, formando nanocompósitos (ELSABEE; ABDOU, 2013). A MMT é um argilomineral que apresenta boa interação com a quitosana, podendo formar ligações de hidrogênio e interações eletrostáticas entre os grupamentos presentes em ambas, podendo atuar na melhoria de suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água (DARDER; COLILLA; RUIZ-HITZKY, 2003).

Assim, objetivou-se no presente estudo, avaliar a influência da adição de MMT sódica em filmes de quitosana.

2 MATERIAL E MÉTODOS

O projeto foi desenvolvido no Laboratório de Materiais Compósitos e Laboratório de Nanotecnologia Florestal situados na Unidade Experimental de Painéis de Madeira, na Universidade Federal de Lavras em Lavras/MG, e na Embrapa Instrumentação localizada na cidade de São Carlos /SP.

2.1 Materiais

A quitosana empregada foi da marca Polymar, lote QP051214, com grau de desacetilação de 86,7% e peso molecular médio. A argila empregada foi a montmorilonita sódica (MMT - Na), da marca *Southern Clay Products*.

2.2 Elaboração dos nanocompósitos

Os filmes de quitosana foram elaborados por meio do método *casting*, o qual consiste no espalhamento da solução filmogênica sobre uma superfície lisa e posterior secagem para evaporação do solvente (DEBEAUFORT; QUEZADAGALLO; VOILLEY, 1998). A solução de quitosana foi preparada em solução de ácido acético 1,0% v/v a fim de se obter uma concentração final de 0,5% m/v de quitosana. Tal solução foi homogeneizada em turrax durante 5 min e, posteriormente, centrifugada a 10000 rpm por 10 min, a fim de se retirar o material insolúvel da solução (WANG et al., 2005).

Para a formação dos nanocompósitos, a solução de quitosana foi adicionada à suspensão de MMT. A suspensão de MMT foi obtida separadamente em ácido acético 1,0% v/v e homogeneizada em ultrassom de ponta por 10 min, a potência de 40 W. Após a mistura das soluções, a solução filmogênica formada foi levada novamente para o sonificador de ponta por 5

minutos a mesma potência. Na Tabela 2.1, mostram-se as concentrações de MMT utilizadas bem como a nomenclatura empregada para os tratamentos.

Tabela 2.1 – Concentração de MMT em relação à quitosana empregadas na produção dos nanocompósitos

Tratamentos	Concentração de MMT (m/m de quitosana) %
QUI	0
MMT-0,5	0,5
MMT-1	1,0
MMT-2	2,0
MMT-4	4,0

Fonte: Autor (2017).

Para a formação dos filmes, as soluções foram vertidas em placas de Teflon, a um volume de 400 ml e submetidas à secagem em estufa a uma temperatura de 30°C, até a completa evaporação do solvente, por aproximadamente, 24 h.

2.3 Caracterização dos nanocompósitos

Os nanocompósitos foram caracterizados segundo suas propriedades microestruturais, morfológicas, térmicas, mecânicas, físico-químicas e ópticas.

2.3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As características morfológicas dos filmes foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio do modelo JSM 6510 JEOL operando em 10 kV. Foram feitas análises da superfície e da seção reta das amostras fraturadas por banho em nitrogênio líquido. Todas as amostras foram montadas em *stubs* sobre fita carbono e revestidas com filme de ouro.

A espectroscopia de raios X por dispersão em energia (EDS) foi realizada por área e pontual na MMT-Na em pó e no nanocompósito MMT-0,5 a fim de se atestar a composição química da MMT e obter a composição dos aglomerados formados nesse tratamento.

2.3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram obtidas por refletância total atenuada (ATR), utilizando um espectrômetro modelo Vertex 70 Bruker (Bruker, Germany). O espectro foi obtido em uma faixa espectral entre 400 cm^{-1} e 4000 cm^{-1} , com uma resolução de 4 cm^{-1} . O FTIR foi empregado a fim de avaliar a interação entre a quitosana e o agente de reforço, MMT.

2.3.3 Difração de raios X (DRX)

A estrutura cristalina dos filmes foi avaliada por difração de raios X. A análise foi realizada em um difratômetro de raios X Shimadzu do modelo XRD-6000 (Shimadzu, Kyoto, Japão), utilizando radiação de Cu - $K_{\alpha 1}$ ($\lambda = 0,154\text{ nm}$). A faixa angular empregada foi de 3° a 30° , a uma taxa de $1^\circ/\text{min}$. A distância interplanar dos nanocompósitos foi calculada a partir da equação de Bragg (Equação 1).

$$\lambda = 2d \cdot \sin\theta \quad (1)$$

onde λ corresponde ao comprimento de onda utilizado, d é o espaçamento basal e θ é o ângulo do pico detectado no padrão de DRX (AZEVEDO et al., 2015).

2.3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A curva termogravimétrica (TG) dos filmes foi obtida a partir de análises termogravimétricas em um analisador térmico Q500 TA Instruments (TA Instruments, EUA). Foi empregada uma massa de aproximadamente 5 ± 1 mg e um aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ até uma temperatura de $600 \text{ }^\circ\text{C}$, com atmosfera de ar sintético a uma taxa de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$. A TG foi empregada a fim de se avaliar a perda de massa dos nanocompósitos.

2.3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

A calorimetria diferencial exploratória foi realizada em um equipamento DSC Q-100 (TA Instruments, EUA), a uma taxa de aquecimento de $10 \text{ }^\circ\text{C}$ por minuto, da temperatura ambiente até $300 \text{ }^\circ\text{C}$, fluxo de nitrogênio de $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ e 5 ± 1 mg de massa de amostra.

2.3.6 Solubilidade

A solubilidade em água foi realizada segundo metodologia adaptada de Gontard et al. (1994). Foram utilizados corpos de prova de 2 cm de diâmetro e a massa seca inicial dos mesmos foi obtida por pesagem em balança analítica após secagem em estufa a $55 \text{ }^\circ\text{C}$, por 24 h. Os corpos de prova foram então submersos em 30 ml de água destilada e mantidos por 24 h em temperatura ambiente. As suspensões resultantes foram filtradas e os resíduos obtidos, secos em estufa, a temperatura de $70 \text{ }^\circ\text{C}$ por 24 h. Após pesagem, foi determinada a quantidade de matéria seca que não foi solubilizada, sendo os resultados expressos em porcentagem de massa solubilizada em relação à massa inicial.

2.3.7 Propriedades mecânicas

Para avaliação das propriedades mecânicas, foi utilizado o teste de tração, realizado em uma máquina de testes universal modelo DL 3000 (EMIC, São Paulo, Brasil).

A resistência à tração e o módulo elástico foram calculados segundo ASTM D882-09 (AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS - ASTM, 2000a). Os corpos de prova foram cortados em dimensões de 15 mm de largura e 100 mm de comprimento, sendo testados 10 corpos de prova para cada amostra de filme. A velocidade de teste foi de 10 mm/min e a célula de carga de 10 kgf. O cálculo de resistência à tração foi feito através da razão entre força máxima e a área da seção transversal do corpo de prova e o módulo elástico foi calculado a partir da inclinação da reta na região linear da curva tensão *versus* deformação.

2.3.8 Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água (TPVA) dos filmes foi determinada por gravimetria segundo a norma ASTM E-96-00 (ASTM, 2000b). Corpos de prova circulares de 10,6 mm de diâmetro foram aplicados entre a tampa e o vidro de recipientes âmbar, contendo sílica-gel em seu interior e, previamente secos, em estufa a 70°C por 24 h. Os vidros foram então colocados em dessecadores herméticos contendo em seu interior cerca de 800 ml de água. Este foi mantido a uma temperatura de $19,1 \pm 1$ °C por 240 h, sendo que a cada 24h, medições do ganho de peso da célula em uma balança analítica foram realizadas. A TPVA dos filmes foi estimada por regressão linear entre o ganho de peso (g) e o tempo (24h). A determinação foi feita segundo a Equação 2 e o resultado expresso em $\text{g/m}^2 \cdot \text{dia}$ (GUIMARÃES et al., 2015).

$$TPVA = \frac{g}{t \times A} \quad (2)$$

na qual g/t corresponde ao coeficiente angular da reta obtida por regressão linear do gráfico ganho de peso (g) *versus* tempo (24h) e A a área de permeação de cada corpo de prova (m^2).

A permeabilidade ao vapor de água foi calculada a partir da Equação 3 e foi expressa em unidades de $g \cdot mm / KPa \cdot h \cdot m^2$ (GUIMARÃES et al., 2015).

$$PVA = \frac{TPVA \times e}{ps \times \left(\frac{Hr}{100}\right) - ps \times \left(\frac{Hri}{100}\right)} \quad (3)$$

na qual a $TPVA$ é a taxa de permeabilidade ao vapor de água, calculada pela Equação 1; e é a espessura do corpo de prova (mm); Hr é a umidade relativa dentro do dessecador contendo água (100%); Hri é a umidade relativa dentro da célula de permeação, contendo a sílica-gel (0%) e ps é a pressão de saturação do vapor de água (KPa) a temperatura do ensaio (T), a qual foi calculada pela Equação 4 (TETENS, 1930).

$$ps = 0,6108 e^{\frac{17,27 \times T}{T+237,3}} \quad (4)$$

2.3.9 Propriedades ópticas

A absorbância e a transmitância dos filmes foram medidas por meio de um espectrômetro UV-VI Smodelo Lambda 25 (PerkinElmer, USA). As amostras dos filmes foram colocadas diretamente no espectrômetro e as medidas foram realizadas em uma faixa de comprimento de onda de 400 nm a 700 nm. A

refletância foi calculada a partir da relação entre esta e a absorvância e a transmitância ($A + T + R = 1$, onde A é a absorvância, T é a transmitância e R é a refletância) (CASTRO, 2003).

2.4 Análises estatísticas

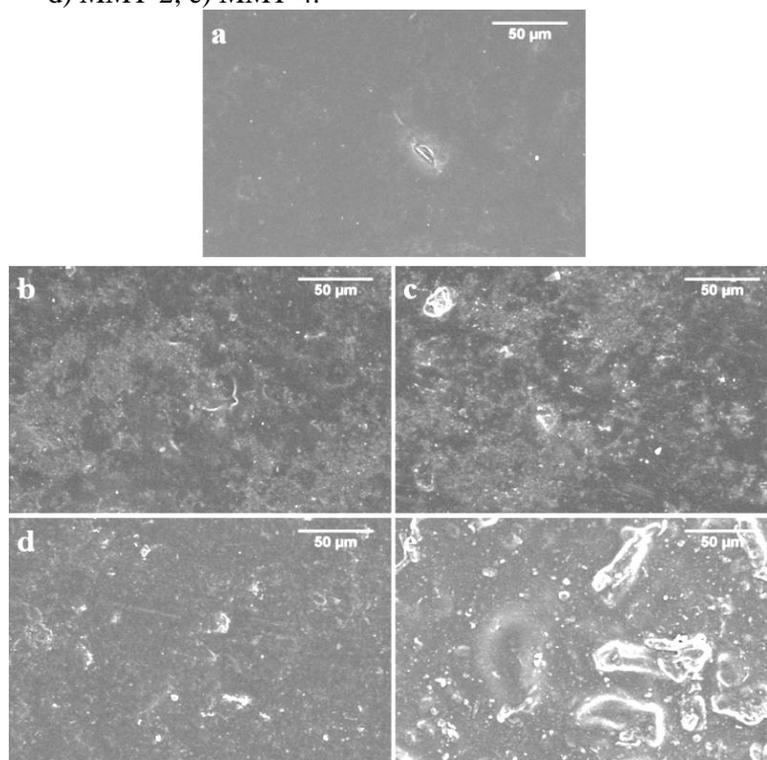
Foi utilizado o software Sisvar 5.0 para o tratamento estatístico dos dados, os quais foram tratados por análise de variância (ANOVA) a fim de se determinar diferenças estatísticas, sendo também aplicado o teste de Scott-Knott. As diferenças significativas foram declaradas ao nível de $p < 0,05$.

3 RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

O MEV foi empregado a fim de avaliar a estrutura morfológica tanto da superfície dos filmes quanto da superfície de fratura dos mesmos. A superfície do filme de quitosana se apresentou bastante homogênea, enquanto os filmes adicionados de MMT apresentaram superfícies com características heterogêneas (Figura 2.1).

Figura 2.1– Micrografias MEV da superfície do filme de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/MMT: a) QUI; b) MMT-0,5; c) MMT-1; d) MMT-2; e) MMT-4.

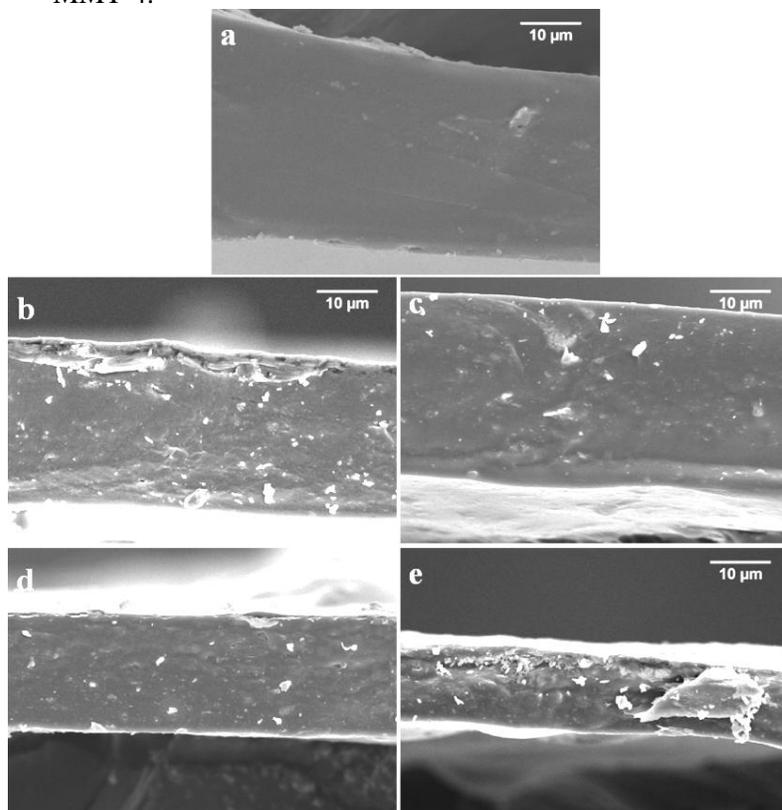


Fonte: Autor (2017).

Nas concentrações de 0,5, 1,0 e 2,0% a superfície não apresentou diferenças morfológicas significativas entre elas. Para o tratamento MMT-4, a heterogeneidade se mostrou bastante evidente. Ou seja, é possível observar a coexistência de diferentes fases, aquelas contendo somente quitosana e outras contendo MMT dispersa.

As micrografias da superfície de fratura criogênica são mostradas na Figura 2.2.

Figura 2.2 – Micrografias MEV da superfície de fratura dos filmes de quitosana e nanocompósitos: a) QUI; b) MMT-0,5; c) MMT-1; d) MMT-2; e) MMT-4.



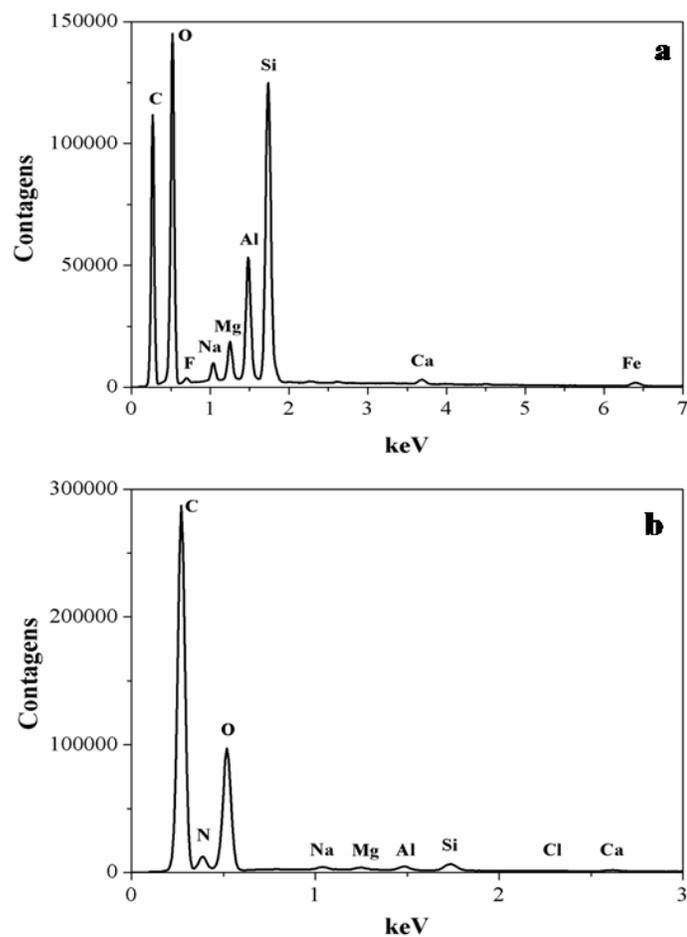
Fonte: Autor (2017).

No filme de quitosana, observa-se uma superfície de fratura homogênea. Já, nas fraturas dos nanocompósitos MMT-0,5, MMT-1, MMT-2 e MMT-4 observam-se pequenos aglomerados, os quais são partículas e lamelas de MMT dispersas na matriz de quitosana, que aumentam em quantidade com o aumento da concentração de MMT adicionada, indicando a heterogeneidade dos nanocompósitos. Comportamento semelhante foi encontrado por Casariego et al. (2009) na produção de nanocompósitos quitosana/argila, empregando a MMT modificada Cloisite 10A.

O EDS da MMT-Na mostra a composição química do argilomineral empregado (Figura 2.3a). De acordo com Santos (1989), a fórmula geral da MMT é $M_x(Al_{4-x}Mg_x)Si_8O_{20}(OH)_4$, sendo M o cátion trocável. O espectro medido para a MMT-Na utilizada corrobora todos os elementos característicos da mesma, sendo o Na o cátion trocável e com picos de Si, O, Mg e Al. O Fe e o Ca também podem estar presentes na forma de cátions trocáveis tanto na galeria quanto na superfície (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008), o que resulta na presença de seus picos, entretanto em baixa intensidade. A presença de carbono pode estar relacionada ao material suporte empregado para a realização da análise, enquanto que o F, que aparece em pico de baixa intensidade, pode ser advindo de algum tipo de contaminação do material, uma vez que não há relatos de sua presença na composição química da MMT – Na.

Quando adicionada à matriz de quitosana, observa-se a presença de elementos característicos da MMT no nanocompósito, como Si, Mg e Al, atestando a presença da argila no filme. Os picos referentes à composição da quitosana, como C, O e N são evidentes (Figura 2.3b).

Figura 2.3 – EDS da MMT-Na (a) e do nanocompósito MMT-0,5 (b).

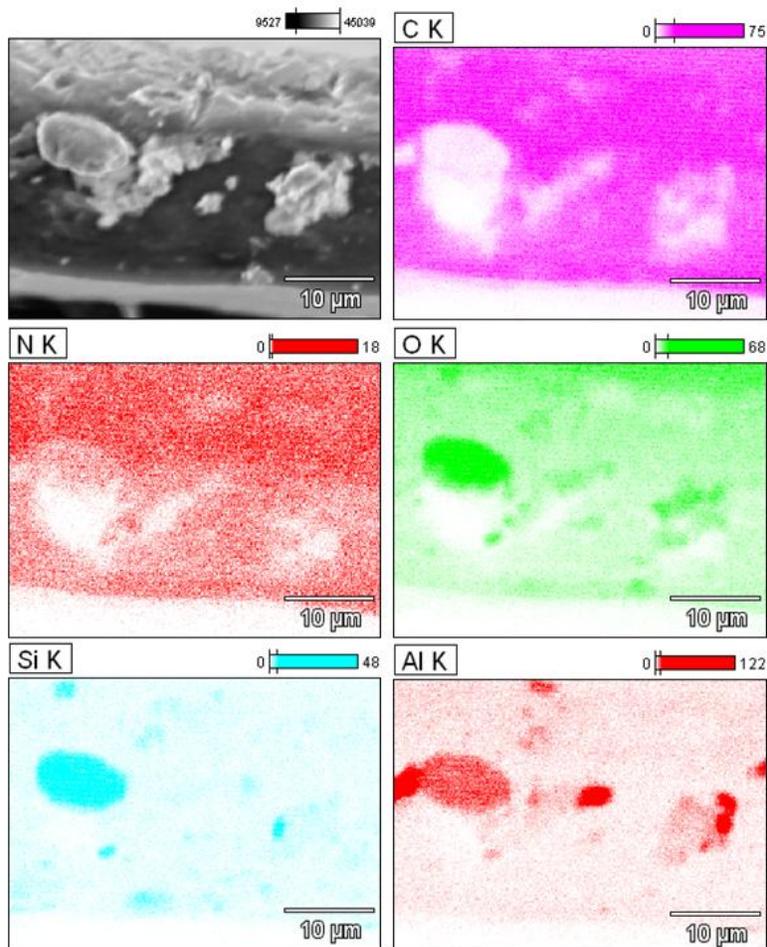


Fonte: Autor (2017)

Os aglomerados formados nos nanocompósitos evidenciados nas micrografias das superfícies de fratura (Figura 2.2) também foram analisados por EDS para a verificação da sua constituição química. Os mapas químicos dos mesmos foram obtidos de forma a averiguar se tratavam de aglomerados com

constituição semelhante àquela do argilomineral empregado como agente de reforço (Figura 2.4).

Figura 2.4 – Micrografia MEV emapa químico obtido por EDS da superfície de fratura do nanocompósito MMT-0,5.



Fonte: Autor (2017).

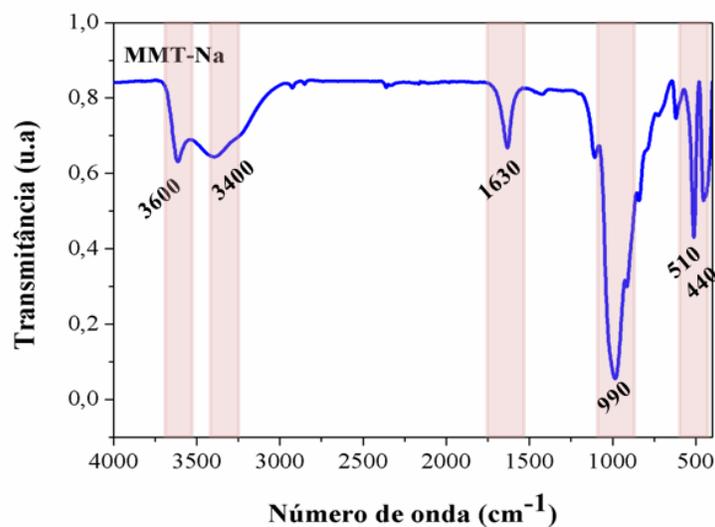
Percebe-se, claramente, por meio dos mapas químicos obtidos, que o oxigênio, o silício e o alumínio são abundantes na aglomeração formada no filme, sendo esses elementos característicos e em maior quantidade na MMT. Pode-se concluir, então, que os aglomerados formados são relativos à presença

do argilomineral. Já, o carbono e nitrogênio, componentes característicos da quitosana, se mostraram em abundância nas demais partes do filme. O mapa químico de outros elementos detectados tanto MMT-Na quanto no nanocompósito MMT-0,5 estão relacionados no Apêndice A.

3.2 Espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FTIR)

Os espectros FTIR da MMT, do filme de quitosana e dos nanocompósitos quitosana/MMT são apresentados nas Figuras 2.5 e 2.6. A MMT apresenta espectro com bandas em 3600 e 3400 cm^{-1} , as quais se relacionam às ligações OH e ligações de H intra e interlamelar. Já, a banda em 1630 cm^{-1} é relativa à presença de água (H_2O) e a banda de maior intensidade em 990 cm^{-1} é característica da ligação Si-O, sendo que a vibração dessa ligação gera bandas também em 510 e 440 cm^{-1} . Já, as ligações de (Al, Mg) –OH geram bandas em 840 e 726 cm^{-1} , respectivamente (GÜNISTER et al., 2007).

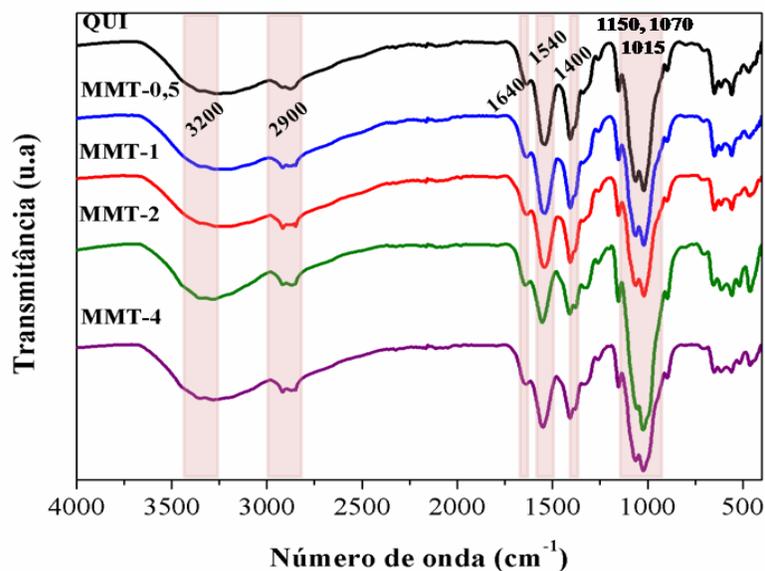
Figura 2.5 – Espectro FTIR da MMT.



Fonte: Autor (2017).

Os espectros relativos ao filme de quitosana e aos nanocompósitos são mostrados na Figura 2.6. O filme de quitosana apresenta bandas características na região de 3200 cm^{-1} e 2900 cm^{-1} , as quais equivalem às ligações OH e CH, respectivamente. Já, as bandas em 1640 , 1540 e 1400 cm^{-1} correspondem à ligação C=O, grupamento amina (NH_2) e carboxila ($-\text{COO}-$), respectivamente, enquanto que o grupo carbonila ($-\text{CO}-$) gera bandas em 1150 , 1070 e 1015 cm^{-1} (PRANOTO; RAKSHIT; SALOKHE, 2005).

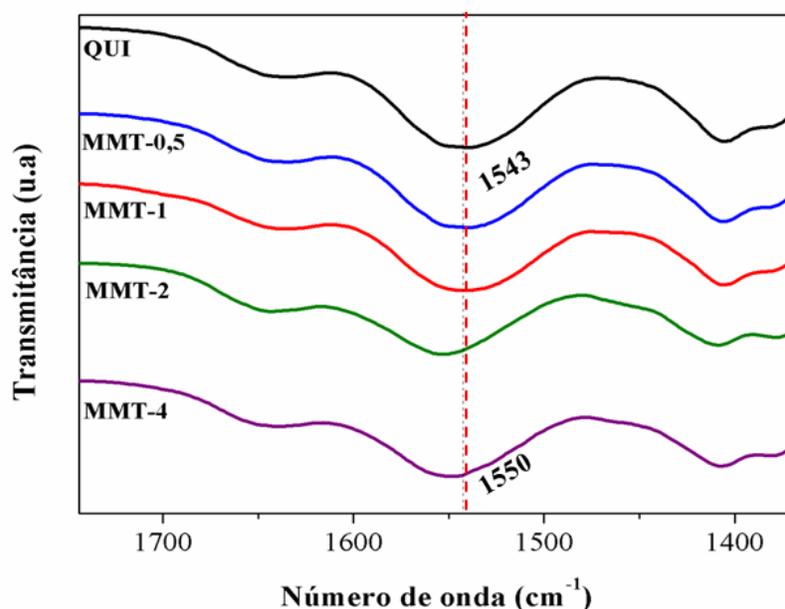
Figura 2.6 – Espectro FTIR do filme de quitosana (QUI) e dos nanocompósitos quitosana/MMT.



Fonte: Autor (2017).

Na banda relativa ao grupamento amina (NH_2), na faixa de 1540 cm^{-1} , é possível observar um deslocamento para valores maiores de número de onda quando se é adicionada a MMT (Figura 2.7).

Figura 2.7 – Espectro FTIR evidenciando o deslocamento de banda do grupamento amino.



Fonte: Autor (2017)

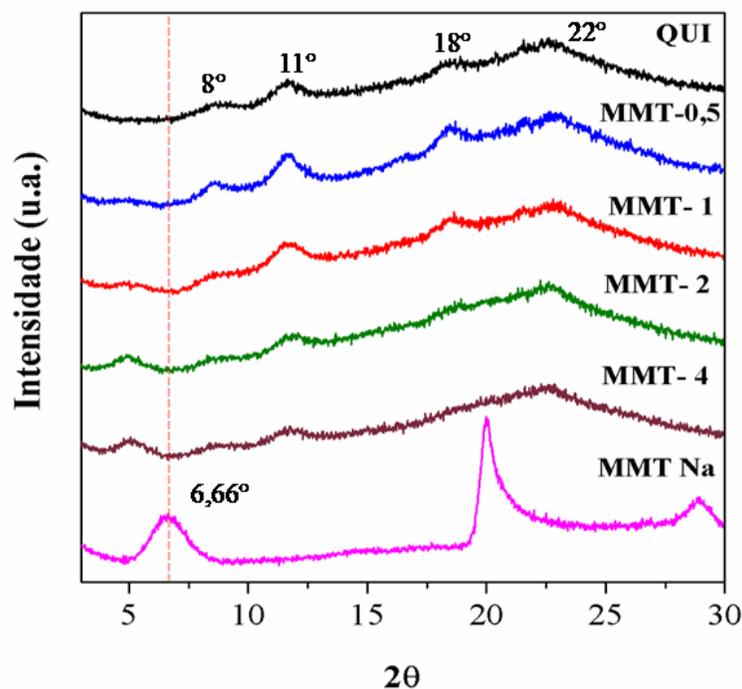
Esse deslocamento é mais acentuado para maiores concentrações de MMT. Tal fato pode estar relacionado às ligações de hidrogênio que ocorrem entre a argila e o grupamento NH_2 da quitosana, o que tende a facilitar a intercalação das cadeias desta nas lamelas da MMT (LAVORGNA et al., 2010). Este mesmo comportamento foi observado por Darder, Colilla e Ruiz-hitzky (2005) e Fiori et al. (2014).

3.3 Difração de raios X (DRX)

O DRX foi feito a fim de se avaliar o processo de intercalação das cadeias da quitosana entre as lamelas da MMT (Figura 2.8). A quitosana exibe picos cristalinos em, aproximadamente, $2\theta = 8^\circ$, 11° , 18° e 22° , em acordo com

outros estudos (GIANNAKAS et al., 2014; RHIM et al., 2006; WANG et al., 2005).

Figura 2.8 – Padrões de DRX do filme de quitosana (QUI), dos nanocompósitos quitosana/MMT e da MMT-Na.



Fonte: Autor (2017).

O difratograma da MMT mostra o pico em, aproximadamente, $2\theta = 6,66^\circ$ que corresponde a um espaçamento basal de 1,33 nm. O pico, nessa região, está relacionado ao plano (001) da MMT, o qual pode se expandir pela inserção de moléculas entre as lamelas da argila (PAIVA; MORALES; DÍAZ, 2008; RAMADAN; ESAWI; GAWAD, 2010). A MMT também apresenta picos em $2\theta = 19,95^\circ$, plano este com espaçamento basal de 0,44 nm, e em $2\theta = 29^\circ$, com um espaçamento de 0,30 nm.

Quando a MMT é incorporada à matriz de quitosana, observa-se que ocorreu um deslocamento do pico $2\theta = 6,66^\circ$ da MMT para ângulos menores nos

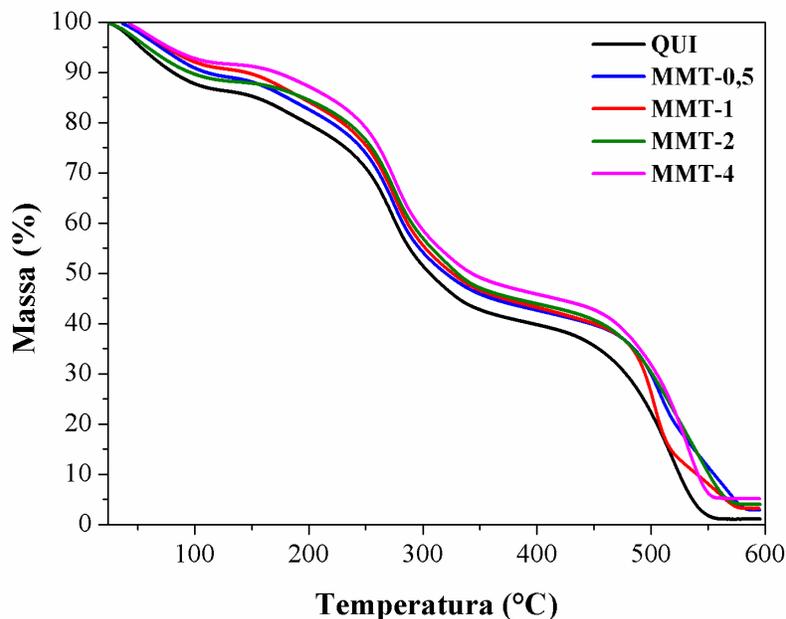
nanocompósitos MMT-2 e MMT-4 e, conseqüentemente, um aumento no espaçamento basal no plano da MMT referente a esse pico (001). No nanocompósito MMT-2 o espaçamento aumentou para 1,79 nm, enquanto que no MMT-4, aumentou para 1,75 nm. O aumento do espaçamento sugere que pode ter havido uma intercalação das cadeias de quitosana entre as lamelas da MMT, como já relatado por diversos autores (DIAS et al., 2014; GIANNAKAS et al., 2014; WANG et al., 2005).

Para menores concentrações de MMT adicionada (MMT-0,5 e MMT-1), o padrão de difração não apresenta o pico característico do plano (001) da MMT, o que sugere a ocorrência de uma estrutura intercalada desordenada ou esfoliada (WANG et al., 2005).

3.4 Análise termogravimétrica (TG)

A estabilidade térmica da quitosana e de seus nanocompósitos foi estudada por meio da análise termogravimétrica sob fluxo de ar sintético (Figura 2.9). É possível observar que a quitosana apresenta três patamares de degradação, o mesmo comportamento observado para os nanocompósitos. O primeiro, na faixa de 25 °C a, aproximadamente, 125 °C, está associado à perda de massa, devido a evaporação da água. O segundo, até 400 °C, é relativo a degradação e desacetilação da quitosana, deixando 40% de resíduo sólido. O terceiro, até 550°C, corresponde à degradação oxidativa dos resíduos carbonáceos provenientes da segunda perda de massa. O mesmo comportamento foi observado por outros autores (LAVORGNA et al., 2010; WANG et al., 2005).

Figura 2.9 – Curvas TG do filme de quitosana e dos nanocompósitos



Fonte: Autor (2017).

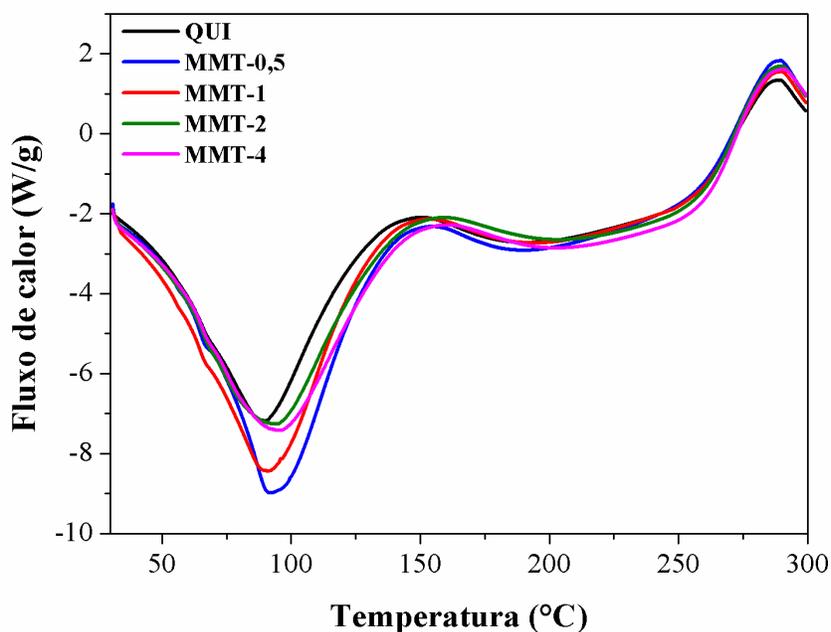
O atraso na perda de massa quando se adiciona nanoargilas a matrizes poliméricas está relacionado à formação de estrutura multicamadas carbono-silicato após a pirólise, a qual pode-se manter mesmo em altas temperaturas. Essa estrutura pode-se acumular na superfície do material e dificultar a saída de materiais voláteis formados durante o processo (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011; WANG et al., 2005).

Avaliando a temperatura de decomposição que promoveu 50% de perda de massa, observou-se que houve um aumento nessa temperatura com a adição de MMT. No tratamento MMT-4, o aumento chegou a ser de 40 °C. Lavorgna et al. (2010) relataram o mesmo comportamento, quando da perda de massa de filmes de quitosana adicionados de MMT-Na. Assim, a adição de MMT a filmes de quitosana aumenta sua estabilidade térmica.

3.5 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Na análise de DSC do filme de quitosana e dos nanocompósitos é possível observar a presença de dois picos endotérmicos (Figura 2.10), sendo o primeiro de maior entalpia que o segundo. O pico em aproximadamente 89°C é relativo à evaporação do solvente, no caso, ácido acético, enquanto que o pico em torno de 189 °C é relativo a cristalização da quitosana (CASARIEGO et al., 2009).

Figura 2.10 – DSC do filme de quitosana e dos nanocompósitos.



Fonte: Autor (2017).

Quando adicionada a MMT, pode-se observar que ocorreu um leve deslocamento para temperaturas maiores no primeiro pico endotérmico, ou seja, a evaporação do solvente ocorre mais lentamente. O aumento da estabilidade

térmica com a adição de partículas pode ser atribuído ao fato de haver uma diminuição na difusão de compostos voláteis através do material (SILVESTRE; DURACCIO; CIMMINO, 2011), o que pode explicar o aumento dessa temperatura.

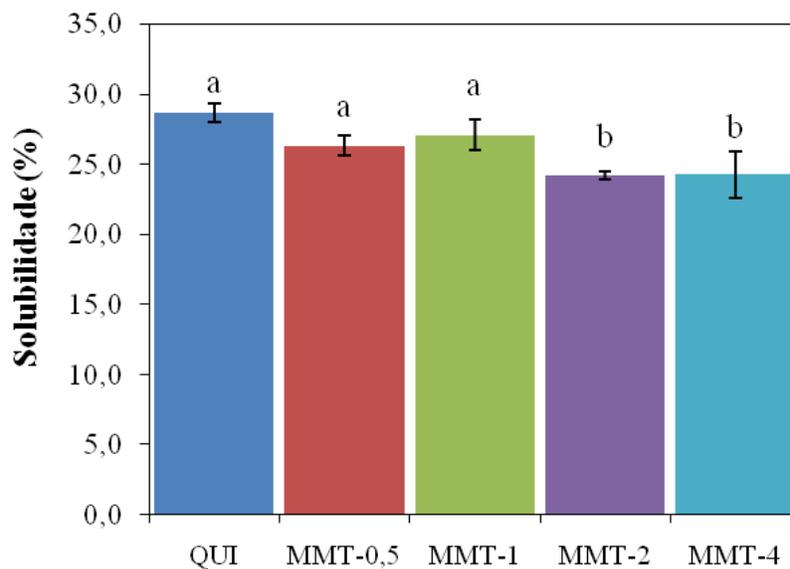
O mesmo fato pode ser observado quando da alteração dos picos relativos à cristalização da quitosana, havendo um deslocamento para maiores temperaturas nos nanocompósitos, mostrando que houve uma alteração na cinética de cristalização da quitosana com a adição da MMT. O pico exotérmico observado em, aproximadamente, 288 °C é relativo à decomposição da quitosana e dos grupamentos amino, que pode ser observada como a segunda perda de massa na TG (Figura 2.9). O mesmo comportamento foi observado por Martínez-Camacho et al. (2010).

Não foi possível observar a temperatura de transição vítrea (T_g) em ambos os filmes. A dificuldade em se encontrar a T_g em filmes à base quitosana já foi relatada em outros estudos (ARANCIBIA et al., 2015; CASARIEGO et al., 2009).

3.6 Solubilidade

A solubilidade em água dos nanocompósitos está apresentada na Figura 2.11. A porcentagem de massa solubilizada no filme de quitosana foi de 28,6%, sendo que, com a adição de MMT, ocorreu uma ligeira diminuição na mesma, obtendo diferença significativa para as concentrações de 2,0% e 4,0% de MMT.

Figura 2.11 – Solubilidade em água dos nanocompósitos quitosana/MMT.



Fonte: Autor (2017).

Abdollahi, Rezaei e Farzi (2012) encontraram uma solubilidade para filmes de quitosana de $17,97 \pm 0,60\%$ e, quando foram adicionadas concentrações de 1, 3 e 5% de MMT (m/m de quitosana) houve uma diminuição significativa na mesma, não sendo uma relação linear. Casariego et al. (2009) obtiveram uma solubilidade de $46,50 \pm 1,68\%$ para filmes de quitosana, observando, também, uma redução na solubilidade com a adição de nano e micro argilas. O fato pode ser explicado em razão da distribuição da MMT na matriz quitosana gerar fortes interações entre ambas, como ligações de hidrogênio, o que faz com que as moléculas de água não consigam desfazer tais ligações, diminuindo a solubilidade dos nanocompósitos (TUNÇ; DUMAN, 2010).

3.7 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos nanocompósitos, avaliadas através do teste de tração, foram o módulo elástico (E), o limite de resistência à tração (LRT) e a alongação na ruptura (Tabela 2.2). O módulo de elasticidade do filme de quitosana foi de 1149 ± 144 MPa. Quando adicionado de 0,5% de MMT, o mesmo foi para 2125 ± 141 MPa, apresentando um aumento de, aproximadamente, 85%. Apesar de que outras concentrações de MMT apresentassem maior aumento percentual em relação ao filme de quitosana, eles não foram significativamente diferentes do módulo elástico para o nanocompósito MMT-0,5.

Tabela 2.2 – Propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos.

Tratamento	E (MPa)	LRT (MPa)	Elongação na ruptura
QUI	1149 ± 144^a	$21,4 \pm 1,6^a$	$0,025 \pm 0,004^a$
MMT - 0,5	2125 ± 141^b	$25,8 \pm 1,9^a$	$0,068 \pm 0,007^c$
MMT - 1	2108 ± 105^b	$25,3 \pm 1,4^a$	$0,033 \pm 0,009^b$
MMT - 2	2233 ± 212^b	$33,5 \pm 4,1^b$	$0,033 \pm 0,009^b$
MMT - 4	2173 ± 174^b	$30,8 \pm 3,3^b$	$0,021 \pm 0,006^a$

Fonte: Autor (2017).

O LRT apresentou uma diferença significativa em relação ao filme de quitosana na concentração de 2 e 4% m/m de MMT adicionada, aumentando de 21,4 MPa para 33,5 MPa para o nanocompósito MMT-2. Já, na alongação, observou-se que, quando adicionada a MMT ao filme, o filme tornou-se mais dúctil, sendo o MMT-0,5 o que apresentou a maior alongação na ruptura.

O aumento da rigidez do filme pode ser atribuído à resistência da própria argila em razão da sua elevada área superficial, elevado raio de aspecto e elevado módulo de elasticidade (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; PANDEY et al., 2005; PAVLIDOU; PAPASPYRIDES, 2008), aliada à forte interação

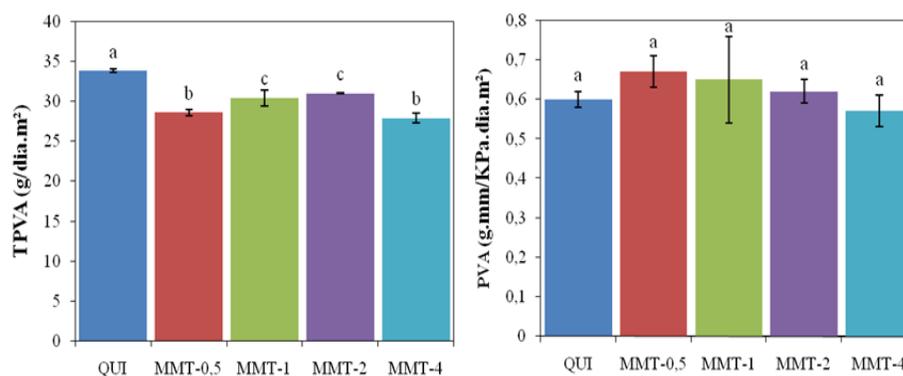
interfacial, tanto por ligações de hidrogênio quanto por interações eletrostáticas, entre as lamelas intercaladas/esfoliadas da MMT e a matriz polimérica (ALMASI; GHANBARZADEH; ENTEZAMI, 2009).

Giannakas et al. (2014) obtiveram considerável aumento no módulo elástico na adição de 3% m/m de MMT a filmes de quitosana, o mesmo foi observado para o LRT, sem relação proporcional ao aumento da concentração do agente de reforço. Na elongação, entretanto, foi observada uma diminuição quando adicionada a MMT. Esse mesmo padrão de comportamento foi encontrado por Vlachá et al. (2016), na adição de 5% m/m de MMT a filmes de quitosana. Já, Casariego et al. (2009) encontraram o aumento na elongação na ruptura quando foi adicionado 1% m/m de micro/nanopartículas de argila em filmes de quitosana preparados a uma concentração de 1,5%.

3.8 Permeabilidade ao vapor de água

A taxa de permeabilidade ao vapor de água e a permeabilidade ao vapor de água são apresentadas na Figura 2.12.

Figura 2.12 – TPVA e PVA dos nanocompósitos quitosana/MMT.



Fonte: Autor (2017).

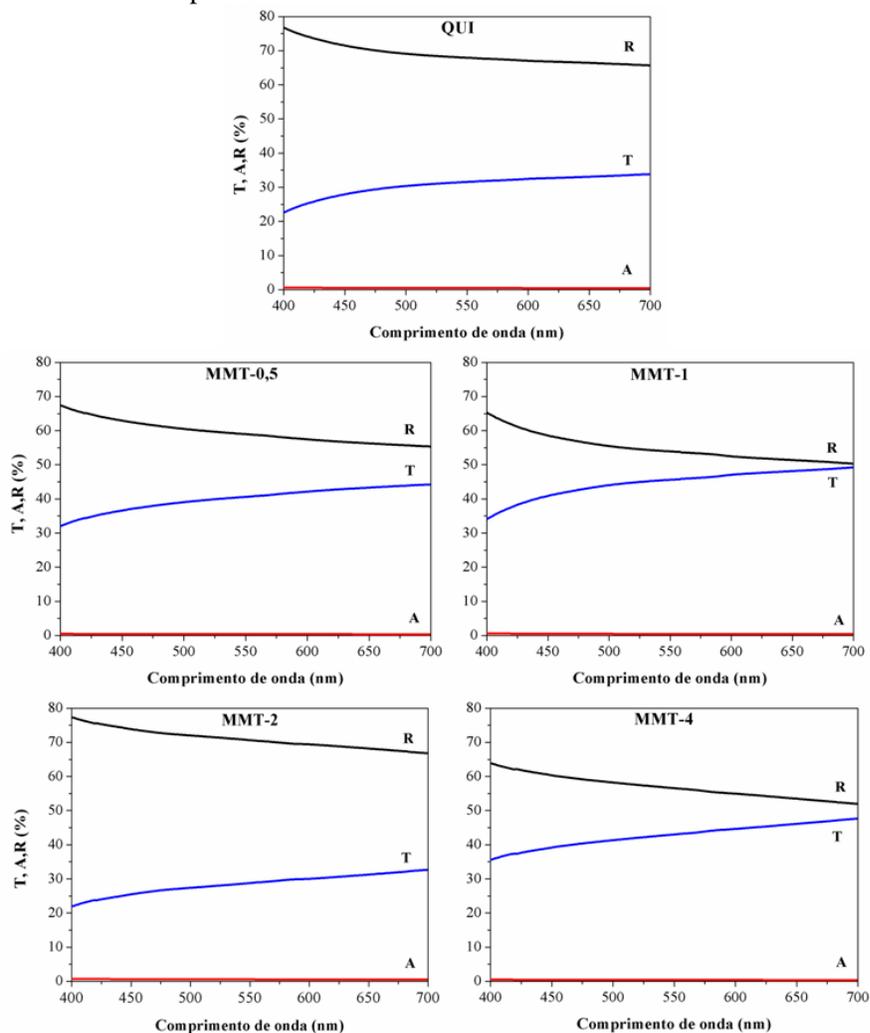
A TPVA do filme de quitosana foi de $33,8 \pm 0,2$ g/dia.m², com diminuição significativa com a adição da MMT, sendo os menores valores encontrados para as concentrações de MMT de 0,5% e 4,0%. Já a PVA não apresentou diferenças significativas com a adição do agente de reforço.

Giannakas et al. (2014) observaram a diminuição na TPVA de filmes de quitosana adicionados com 3, 5 e 10% m/m de MMT- Na, entretanto, sem uma relação proporcional com o aumento da concentração da argila. O mesmo efeito significativo foi observado por Zolfi et al. (2014) em filmes de proteínas do soro de leite de kefir adicionados de MMT. A diminuição da TPVA dos filmes, quando adicionados de nanoplaquetas de argila, se dá pelo caminho tortuoso que é formado no filme pela disposição das mesmas e pela forte interação entre elas e a matriz de polissacarídeo, dificultando a passagem das moléculas de vapor de água (DUAN; THOMAS; HUANG, 2013; RHIM, 2011).

3.9 Propriedades ópticas

As análises da transmitância, absorvância e refletância dos filmes mostraram que todos eles apresentaram o mesmo comportamento, um mínimo de luz visível é absorvido, a maior parte refletida e parte transmitida (Figura 2.13). Apesar de apresentarem o mesmo comportamento, é possível observar que houve diferença na porcentagem de luz refletida e transmitida quando se adicionou o argilomineral ao filme de quitosana, apresentando diminuição da refletância e aumento da transmitância, na maior parte dos nanocompósitos, exceto no nanocompósito MMT-2.

Figura 2.13 – Transmitância, absorvância e refletância na faixa da luz visível dos nanocompósitos.

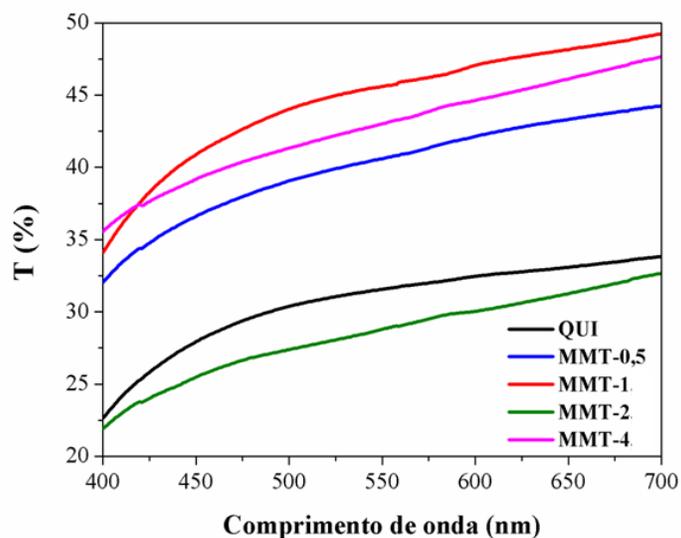


Fonte: Autor (2017).

Quando avaliamos somente a transmitância dos nanocompósitos (Figura 2.14), é possível observar que, com a adição de MMT ao filme de quitosana, houve um aumento na porcentagem de luz transmitida em maiores

comprimentos de onda. Esse comportamento indica um aumento na transparência dos filmes nanocompósitos nesse intervalo. Segundo Zeng et al. (2005), a formação de nanocompósitos com nanoargilas, quando estas estão bem distribuídas pela superfície da matriz, não altera significativamente a transparência dos filmes, uma vez que as partículas são menores que o comprimento de onda da luz visível, demonstrando até um aumento para a maioria dos tratamentos.

Figura 2.14 – Transmitância na faixa de luz visível dos nanocompósitos.



Fonte: Autor (2017).

O tratamento MMT-2 apresentou transmitância menor do que o filme de quitosana em comprimentos de onda maiores. O ocorrido pode ser explicado pelo fato de como o filme se apresenta heterogêneo, como visto na Figura 2.2 deste capítulo, a região investigada pode contar com aglomerações em tamanhos maiores que dificultam a passagem da luz através do filme, apresentando comportamento contrário aos demais. Além disso, o fato de ter aumentado a

cristalinidade desse tratamento (Figura 2.8) torna o filme mais opaco, o que também é provado com o maior módulo de elasticidade desse nanocompósito e maior LRT (Tabela 2.2).

Assim, a adição de MMT, na maioria das concentrações, não afetou negativamente a transparência do filme de quitosana, podendo este ser empregado, a fim de revestimentos comestíveis sem alterar a coloração natural da fruta.

4 CONCLUSÃO

Na avaliação da adição de diferentes concentrações de MMT – Na ao filmes de quitosana, observou-se que os filmes apresentaram morfologia heterogênea, com aglomerações de MMT em alguns pontos como visto por MEV. O FTIR mostrou que o deslocamento da banda referente a NH_2 , evidenciou a ligação entre matriz e reforço e o DRX mostrou a possível formação de nanocompósitos esfoliados em baixas concentrações e intercalados em maiores. Os nanocompósitos apresentaram baixa solubilidade em água, não havendo uma relação proporcional entre concentração de MMT e a mesma. A taxa de permeabilidade de água foi diminuída significativamente com a adição de 0,5% m/m de MMT, não havendo diferenças para maiores concentrações. O módulo elástico dos filmes aumentou para o tratamento MMT-0,5, não mostrando diferenças significativas nos demais. A transmitância dos filmes na faixa do visível não foi afetada pela adição das nanoargilas, mostrando-se até maior que o filme de quitosana, na maioria das concentrações adicionadas, para comprimentos de onda maiores. Assim, pode-se concluir que a adição de apenas 0,5% m/m de MMT ao filme de quitosana já é eficaz na melhoria das propriedades do mesmo, concentração esta que ainda minimiza o uso do agente de reforço.

REFERÊNCIAS

ABDOLLAHI, M.; REZAEI, M.; FARZI, G. A novel active bionanocomposite film incorporating rosemary essential oil and nanoclay into chitosan. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 111, n. 2, p. 343-350, Feb. 2012.

ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering: R: Reports**, Raleigh, v. 28, n. 1, p. 1-63, Mar. 2000.

ALMASI, H.; GHANBARZADEH, B.; ENTEZAMI, A. A. Physicochemical properties of starch-CMC-nanoclay biodegradable films. **International Journal of Biological Macromolecules**, Greeley, v. 46, n. 1, p. 1-5, Oct. 2009.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM D882-09**: standard test methods for tensile properties of thin plastic sheeting, EUA. West Conshohochen, 2000. 9 p.

AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS STANDARDS. **ASTM E96-00**: standard test methods for water vapor transmission of materials, EUA. West Conshohochen, 2000. 8 p.

ARANCIBIA, M. Y. et al. Development of active films of chitosan isolated by mild extraction with added protein concentrate from shrimp waste. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 43, p. 91-99, Jan. 2015.

ARORA, A.; PADUA, G. W. Review: nanocomposites in food packaging. **Journal of Food Science**, Raleigh, v. 75, n. 1, p. 43-49, Jan./Feb. 2010.

AZEVEDO, V. M. et al. Development of whey protein isolate bio-nanocomposites: effect of montmorillonite and citric acid on structural, thermal, morphological and mechanical properties. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 48, p. 179-188, June 2015.

CASARIEGO, A. et al. Chitosan/clay films' properties as affected by biopolymer and clay micro/nanoparticles' concentrations. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 23, n. 7, p. 1895-1902, Feb. 2009.

CASTRO, M. S. B. **Produção de filmes finos de dióxido de vanádio por pulverização catódica**. 2003. 146 p. (Mestrado em Ciência dos Materiais)- Instituto Militar de Engenharia, Rio de Janeiro, 2003.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Biopolymer-Clay nanocomposites based on chitosan intercalated in Montmorillonite. **Chemistry of Materials**, Edmonton, v. 15, n. 20, p. 3774-3780, Oct. 2003.

DARDER, M.; COLILLA, M.; RUIZ-HITZKY, E. Chitosan-clay nanocomposites: application as electrochemical sensors. **Applied Clay Science**, Orléans, v. 28, n. 1/4, p. 199-208, Jan. 2005.

DEBEAUFORT, F.; QUEZADA-GALLO, J. A.; VOILLEY, A. Edible films and coatings: tomorrow's packagings: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 38, n. 4, p. 299-313, May 1998.

DIAS, M. V. et al. Development of chitosan/montmorillonite nanocomposites with encapsulated α -tocopherol. **Food chemistry**, Reading, v. 165, p. 323-329, Dec. 2014.

DUAN, Z.; THOMAS, N. L.; HUANG, W. Water vapour permeability of poly (lactic acid) nanocomposites. **Journal of Membrane Science**, State College, v. 445, p. 112-118, Oct. 2013.

ELSABEE, M. Z.; ABDON, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering: C**, Raleigh, v. 33, n. 4, p. 1819-1841, Jan. 2013.

FIORI, A. P. S. de M. et al. Preparação e caracterização de nanocompósitos poliméricos baseados em quitosana e argilo minerais. **Polímeros**, São Carlos, v. 24, n. 5, p. 628-635, out. 2014.

GIANNAKAS, A. et al. Preparation, characterization, mechanical and barrier properties investigation of chitosan-clay nanocomposites. **Carbohydrate polymers**, Worcester, v. 108, p. 103-111, Aug. 2014.

GONTARD, N. et al. Edible composite films of wheat gluten and lipids: water-vapor permeability and other physical-properties. **International Journal of Food Science and Technology**, Christchurch, v. 29, p. 39-50, Oct. 1994.

GUIMARÃES, M. et al. Starch/PVA-based nanocomposites reinforced with bamboo nanofibrils. **Industrial Crops and Products**, Saint Martin d'Heres, v. 70, p. 72-83, Aug. 2015.

GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 67, n. 3, p. 358-365, Feb. 2007.

LAVORGNA, M. et al. Study of the combined effect of both clay and glycerol plasticizer on the properties of chitosan films. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 82, n. 2, p. 291-298, Apr. 2010.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 82, n. 2, p. 305-315, Sept. 2010.

PAIVA, L. B. de; MORALES, A. R.; DÍAZ, F. R. V. Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização. **Cerâmica**, São Paulo, v. 54, n. 330, p. 213-226, June 2008.

PANDEY, J. K. et al. Recent advances in biodegradable nanocomposites. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Los Angeles, v. 5, n. 4, p. 497-526, Apr. 2005.

PAVLIDOU, S.; PAPASPYRIDES, C. D. A review on polymer-layered silicate nanocomposites. **Progress in Polymer Science**, Pittsburg, v. 33, n. 12, p. 1119-1198, Dec. 2008.

PRANOTO, Y.; RAKSHIT, S. K.; SALOKHE, V. M. Enhancing antimicrobial activity of chitosan films by incorporating garlic oil, potassium sorbate and nisin. **LWT - Food Science and Technology**, Athensm, v. 38, n. 8, p. 859-865, Dec. 2005.

RAMADAN, A. R.; ESAWI, A. M. K.; GAWAD, A. A. Effect of ball milling on the structure of Na⁺-montmorillonite and organo-montmorillonite (Cloisite 30B). **Applied Clay Science**, Orleans, v. 47, n. 3/4, p. 196-202, Feb. 2010.

RHIM, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite: effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite films. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 86, n. 2, p. 691-699, Aug. 2011.

RHIM, J. W. et al. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, München, v. 54, n. 16, p. 5814-5822, Aug. 2006.

RHIM, J. W.; NG, P. K. W. Natural biopolymer-based nanocomposite films for packaging applications. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 47, n. 4, p. 411-433, Apr. 2007.

SANTOS, P. S. **Ciência e tecnologia de argilas**. 2. ed. São Paulo: E. Blucher, 1989. 408 p.

SILVESTRE, C.; DURACCIO, D.; CIMMINO, S. Food packaging based on polymer nanomaterials. **Progress in Polymer Science**, Pittsburgh, v. 36, n. 12, p. 1766-1782, Dec. 2011.

TETENS, V. O. Über einige meteorologische. **Z-Geophysik**, Begriffe, v. 6, p. 297-309, 1930.

TUNÇ, S.; DUMAN, O. Preparation and characterization of biodegradable methyl cellulose/montmorillonite nanocomposite films. **Applied Clay Science**, Orlèans, v. 48, n. 3, p. 414-424, Feb. 2010.

VLACHA, M. et al. On the efficiency of oleic acid as plasticizer of chitosan/clay nanocomposites and its role on thermo-mechanical, barrier and antimicrobial properties: comparison with glycerol. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 57, p. 10-19, Jan. 2016.

WANG, S. F. et al. Biopolymer chitosan/montmorillonite nanocomposites: preparation and characterization. **Polymer Degradation and Stability**, Aubière, v. 90, n. 1, p. 123-131, Mar. 2005.

ZENG, Q. H. et al. Clay-based polymer nanocomposites: research and commercial development. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Los Angeles, v. 5, n. 10, p. 1574-1592, Oct. 2005.

ZOLFI, M. et al. The improvement of characteristics of biodegradable films made from kefiran-whey protein by nanoparticle incorporation. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 109, p. 118-125, Aug. 2014.

CAPÍTULO 3: REVESTIMENTOS DE PERA *WILLIAMS* E LARANJA PERA RIO EMPREGANDO REVESTIMENTOS NANOCOMPÓSITOS QUITOSANA/MONTMORILONITA

RESUMO

Grande parte da produção de frutas no mundo é perdida e desperdiçada, fato que ocorre, principalmente, no período pós-colheita. As frutas apresentam um tempo de vida útil muito curto, um dos fatores que estão relacionados às perdas juntamente com as alterações sofridas pelas mesmas, durante esse período. Assim, métodos que visam a retardar tais alterações e, conseqüentemente, aumentar seu tempo de vida útil têm sido utilizados. Os revestimentos comestíveis atuam neste sentido, além de serem compostos biodegradáveis, contribuindo para a diminuição de embalagens sintéticas. Os biopolímeros são os compostos mais empregados como revestimento, já que são obtidos naturalmente, são atóxicos e comestíveis. Os polissacarídeos são os mais estudados e, dentre estes, a quitosana se mostra como potencial revestimento visto suas boas propriedades. Entretanto, ela se mostra com alta permeabilidade ao vapor de água, característica que pode ser melhorada com a formação de nanocompósitos. As nanoargilas atuam na melhoria dessa propriedade, bem como no aumento da resistência mecânica dos filmes. Sendo assim, neste trabalho objetivou-se aumentar o tempo de vida útil de peras *Williams* e laranjas Pera Rio utilizando o revestimento de quitosana e o revestimento de quitosana adicionada de MMT sódica, a fim de comparação entre ambos os revestimentos. Foram realizados testes de molhabilidade e energia de superfície tanto dos filmes quanto da superfície das frutas e, após o revestimento, foi avaliada a perda de massa e a incidência de deterioração das frutas durante o período de armazenamento à temperatura ambiente. Os resultados mostraram que as superfícies dos filmes se apresentaram hidrofílicas, bem como a superfície da pera, o que facilita a interação revestimento/casca. Na avaliação da pera, os revestimentos foram efetivos, na diminuição da perda de massa durante os 15 dias de armazenamento, sendo que o nanocompósito apresentou a menor perda ao final, já que sua TPVA é menor que a do filme de quitosana. As peras revestidas com nanocompósito apresentaram menor incidência de deterioração tanto em relação ao de quitosana quanto às frutas controle. Já, para as laranjas, os revestimentos não se mostraram efetivos na perda de massa e nem na incidência de deterioração das mesmas. Assim, conclui-se que o nanocompósito é efetivo no aumento de vida útil de peras *Williams*, mas não em laranjas Pera Rio.

Palavras-chave: Revestimentos comestíveis, pera, laranja, quitosana.

ABSTRACT

A large portion of worldwide fruit production is lost or wasted, fact that occurs mainly during post-harvest. Fruits present a very short shelf-life, which is one of the factors related to loss, along with the changes suffered during this period. Therefore, methods that seeks to delay such changes and, consequently, increase the fruit's shelf-life, have been used. Edible coatings act in this sense, in addition to being biodegradable compounds, contributing for the decrease in use of synthetic packages. Biopolymers are the compounds most employed as coating, given that they are naturally obtained, nontoxic and edible. The polysaccharides are the most studied and, among these, chitosan shows potential for coating given its properties. However, it presents high permeability to water vapor, characteristic that can be improved with the formation of nanocomposites. Nanoclays act in improving the property, as well as increasing the mechanical resistance of the films. Thus, this work had the objective of increasing the shelf-life of *Williams* pears and *Pera Rio* oranges using the chitosan coating and chitosan added with sodium MMT coating, to compare both coatings. Wettability and surface energy tests were conducted on the films and fruit surfaces and, after coating, weight loss and incidence of deterioration was evaluated during storage period at room temperature. The results showed that the surfaces of the films and of the fruits were hydrophilic, which eases the coating/peel interaction. When evaluating the pear, the coatings were effective in decreasing weight loss during the 15 days of storage, with the nanocomposite presenting the lowest final loss, given that its WVPR is lower than that of the chitosan film. The pears coated in nanocomposite presented lower incidence of deterioration in relation of treatments with chitosan and control fruits. For the oranges, the coatings were not effective for weight loss and incidence of deterioration. In conclusion, the nanocomposite is effective for increasing the shelf-life of *Williams* pears, but not for *Pera Rio* oranges.

Key-words: Edible coatings, pear, orange, chitosan.

1 INTRODUÇÃO

O desperdício de alimentos é um tema recorrente na atualidade. Dentre essas perdas, as frutas e hortaliças são as que têm o maior percentual de desperdício, já que apresentam tempo de vida útil bastante limitado. As frutas possuem um alto valor nutricional, o qual não está sendo devidamente aproveitado com a quantidade de perdas que ocorre em toda sua cadeia produtiva (CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Os principais fatores relacionados às perdas das frutas são os diferentes danos sofridos por elas, durante o período pós-colheita. As alterações fisiológicas como taxa de respiração, produção de etileno, transpiração, são danos que não podem ser evitados, já que são inerentes a esse período. A contaminação por microrganismos, principalmente, por fungos, também ocorre, acelerando seu processo de senescência. Os danos mecânicos sofridos pelas frutas danificam a proteção natural da fruta, a casca, expondo seus constituintes internos e contribuindo para acelerar ainda mais as demais alterações (CHITARRA; CHITARRA, 2005; JAY, 2007).

Assim, os métodos de conservação como refrigeração, uso de atmosfera controlada e modificada, revestimentos comestíveis, dentre outros vêm atuar no sentido de retardar tais alterações e, conseqüentemente, aumentar o tempo de vida útil das frutas (VILAS BOAS et al., 2004).

O uso de revestimentos comestíveis vem ganhando destaque uma vez que se utilizam materiais que são biodegradáveis e provenientes de fontes renováveis, minimizando os danos causados ao ambiente pelo uso de materiais sintéticos. Esses revestimentos atuam no sentido de aumentar a barreira de proteção das frutas contra possíveis danos mecânicos e ataque de microrganismos e no controle das trocas gasosas com o ambiente externo, retardando as alterações fisiológicas. Para tal, é preciso empregar materiais que

não sejam tóxicos e podem ser ingeridos juntamente com a fruta. Nesses termos, os biopolímeros, como polissacarídeos, proteínas e lipídios, vêm sendo bastante utilizados, por apresentarem as características necessárias para tal fim (DHALL, 2013; FALGUERA et al., 2011).

Dentre eles, a quitosana, um polissacarídeo obtido a partir da quitina do exoesqueleto de crustáceos, vem sendo estudada, por suas ótimas propriedades de formação de filmes, é não tóxica, biodegradável, além de apresentar boas propriedades mecânicas (MARTÍNEZ-CAMACHO et al., 2010). Entretanto, ela não é boa barreira à umidade, propriedade esta que é interessante, no caso de se diminuir a perda de massa das frutas. A melhoria das propriedades da quitosana pode ser feita a partir de agentes de reforço, com a formação de compósitos (ELSABEE; ABDU, 2013).

Mais recentemente, com o advento da nanotecnologia, a adição de agentes em escalas nanométricas a matrizes poliméricas tem-se mostrado com bastante potencial de uso. Assim, a utilização de nanoargilas pode atuar na melhoria das propriedades de barreira ao vapor de água e mecânicas do filme de quitosana (GÜNISTER et al., 2007). A MMT sódica é uma argila lamelar com lamelas de espessuras nanométricas que apresenta boa interação com a quitosana, podendo ser empregada para tal fim. Apesar de o emprego de a MMT não ser permitida para empregos alimentícios diretamente, ela é reconhecida como material de baixa toxicidade como é mostrada em diversos estudos (WANG; DU; LUO, 2008). Assim, o emprego de nanocompósitos quitosana/MMT apresenta grande potencial para uso em revestimentos de frutas, atuando no retardo de suas alterações e pós-colheita e, conseqüentemente, no aumento do tempo de vida útil das mesmas.

Nesse contexto, objetivou-se com este trabalho avaliar o uso de nanocompósitos quitosana/MMT no tempo de vida útil da pera *Williams* da laranja Pera Rio.

2 MATERIAL E MÉTODOS

2.1 Materiais

A quitosana empregada foi da marca Polymar, lote QP051214, com grau de desacetilação de 86,7% e peso molecular médio. A argila empregada foi a montmorilonita sódica (MMT Na), da marca *Southern Clay Products*.

As frutas revestidas foram a pera *Williams (Pyrus communis)* e a laranja Pera Rio (*Citrus sinensis L.osbeck*), as quais foram obtidas por meio de compra no comércio da cidade de Lavras/MG. Todas foram escolhidas com o estágio de maturação o mais aproximado possível.

2.2 Elaboração da solução de revestimento

As soluções utilizadas para o revestimento foram feitas de acordo com o item 2.2 do capítulo 2 deste trabalho. Para o revestimento, foi empregada a solução de quitosana e a solução contendo 0,5% m/m de MMT, uma vez que esta apresentou as melhores propriedades em relação às demais concentrações, de acordo com a conclusão obtida no capítulo 2.

2.3 Molhabilidade e energia de superfície

A molhabilidade foi realizada a fim de se observar a hidrofobicidade e hidrofiliabilidade tanto dos filmes empregados para revestimento, QUI e MMT-0,5, como da superfície da casca das frutas revestidas, pera e laranja. Para tanto, empregou-se o método da gota sésil de água em um goniômetro Krüss modelo DSA25B (Krüss, Hamburgo, Alemanha). A hidrofobicidade/hidrofiliabilidade foi avaliada de acordo com o ângulo de contato obtido entre a gota de água e a

superfície. O ângulo de contato médio foi calculado a partir da média dos ângulos observados em três repetições nas superfícies analisadas a cada 0,5 s até completar 2 s de contato da gota de água com a superfície empregada.

A energia de superfície foi estimada para ambos os filmes e na superfície da casca das frutas. Para esse cálculo foram utilizados três diferentes solventes, sendo eles a água, glicerol e n-hexano. O equipamento empregado foi o mesmo utilizado na análise da molhabilidade e o resultado foi calculado a partir do método *Owens-Wendt-Rabel e Kaelble* (OWRK) através do *software* Advance – Drop Shape (KRÜSS, 2016).

2.4 Revestimento das frutas

Primeiramente, as frutas foram sanitizadas em solução de hipoclorito de sódio a uma concentração de 100 ppm por 20 min (MORAES et al., 2012).

O revestimento foi realizado por imersão nas respectivas soluções. As frutas foram submersas e deixadas por 2,5 min com posterior secagem a temperatura ambiente. Uma nova imersão foi, então, realizada por 2,5 min, e uma nova secagem a temperatura ambiente.

Foram realizados três tratamentos com 5 repetições cada, o controle (C), sem revestimento, as frutas revestidas com solução de quitosana (QUI) e as revestidas com solução quitosana/MMT (MMT-0,5), com concentração de 0,5% m/m de MMT. As frutas foram mantidas á temperatura ambiente até a deterioração visível das mesmas. Durante esse período, foi realizado um acompanhamento visual, a perda de massa e a incidência visual de deterioração.

2.5 Perda de massa

A perda de massa foi avaliada por pesagem em balança analítica a cada 24 horas, durante o período de armazenamento. A porcentagem de massa perdida foi expressa em diferença percentual entre a massa inicial e a massa após o armazenamento (ZENG et al., 2012).

2.6 Incidência de deterioração

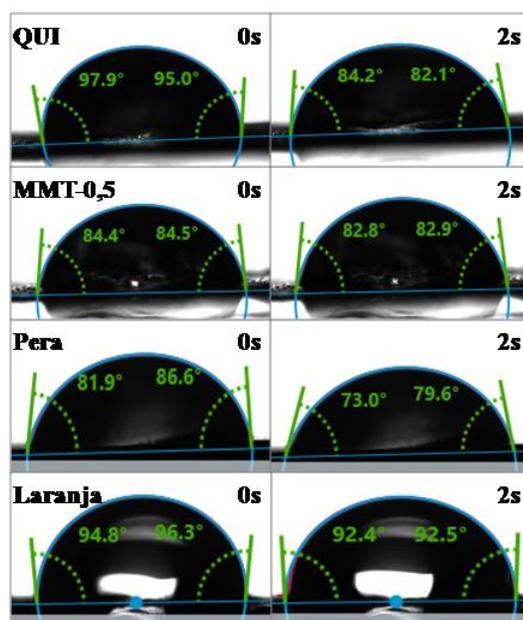
A incidência de deterioração foi expressa em porcentagem de frutos que se apresentaram visivelmente deteriorados (EL-ANANY; HASSAN; ALI, 2009).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Molhabilidade e energia de superfície

A molhabilidade foi medida de acordo com o ângulo médio de contato entre a superfície do filme e casca das frutas, utilizando água destilada como solvente (Figura 3.1). Foi possível observar que o ângulo de contato tendeu a diminuir em relação ao tempo de contato.

Figura 3.1 – Gotas de água formadas na superfície dos filmes e da pera evidenciando o ângulo de contato no tempo 0s e no tempo de 2s.



Fonte: Autor (2017).

Ângulos menores do que 90° são indicativos de superfícies hidrofílicas (MUTHUSELVI; DHATHATHREYAN, 2006). O filme de quitosana apresentou um ângulo médio de $95,9 \pm 0,7^\circ$ no tempo de 0 s, entretanto, ao final

de 2 s, o ângulo foi de $83,7 \pm 0,9^\circ$, podendo ser então considerada uma superfície moderadamente hidrofílica (Tabela 3.1). Elsabee e Abdou (2013) encontraram um ângulo médio de 90° para filmes de quitosana. A adição de MMT promoveu a redução do ângulo médio de contato, tornando a superfície mais hidrofílica. O mesmo comportamento foi observado por Rhim (2011) na adição de MMT-Na em filmes de agar. Tal efeito pode ser explicado pelo fato de a MMT sódica se apresentar bastante hidrofílica, contribuindo para a diminuição do ângulo de contato, já que quanto menor este, mais hidrofílica é a superfície (RHIM et al., 2006).

Tabela 3.1 – Ângulo de contato médio entre a superfície dos filmes e das frutas.

Tempo (s)	Ângulo de contato ($^\circ$)			
	QUI	MMT-0,5	Pera	Laranja
0,0	$95,9 \pm 0,7$	$86,8 \pm 1,0$	$85,6 \pm 1,9$	$94,0 \pm 2,1$
0,5	$89,9 \pm 0,1$	$89,4 \pm 3,0$	$78,2 \pm 0,7$	$95,2 \pm 1,5$
1,0	$86,7 \pm 1,0$	$86,9 \pm 0,4$	$80,1 \pm 3,5$	$94,6 \pm 0,7$
1,5	$85,0 \pm 1,1$	$86,1 \pm 1,2$	$79,7 \pm 0,45$	$94,6 \pm 0,2$
2,0	$83,7 \pm 0,9$	$85,3 \pm 0,5$	$79,7 \pm 2,1$	$94,8 \pm 0,2$

Fonte: Autor (2017).

A superfície da pera se mostrou hidrofílica, com um ângulo médio variando de $85,6 \pm 1,9^\circ$ a $79,7 \pm 2,1^\circ$. De acordo com Assis (2011), a pera, por ter sua superfície mais hidrofílica, apresenta melhor interação com revestimentos hidrofílicos. Assim, como ambos os revestimentos empregados são hidrofílicos, eles apresentam grande potencial em promover o revestimento completo na superfície da pera. Já, a laranja apresentou a superfície hidrofóbica, com ângulos maiores que 90° , entretanto, por apresentar uma superfície visivelmente rugosa, pode apresentar interação com os revestimentos.

Comparando a energia de superfície dos filmes QUI e MMT-0,5 observa-se que a adição de MMT promoveu um leve aumento na mesma, de

24,6 para 25,8 mN/m (Tabela 3.2). Slavutsky et al.(2014) observaram um aumento considerável na energia de superfície de filmes de goma de brea quando foi adicionada uma concentração de 1% de MMT.

Tabela 3.2 – Energia de superfície da superfície dos filmes e das frutas.

Amostras	Energia de superfície (mN/m)
QUI	24,6 ± 3,8
MMT-0,5	25,8 ± 6,2
Pera	29,0 ± 4,5
Laranja	19,9 ± 1,3

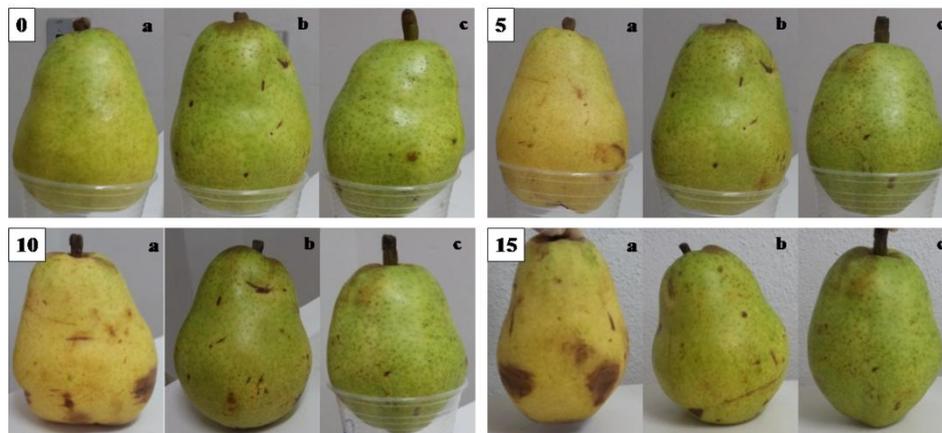
Fonte: Autor (2017).

A energia superficial da pera foi de 29,0 mN/m enquanto que para a laranja foi de 19,9 mN/m. Com uma maior energia de superfície a pera tende a fazer maior número de ligações do que a da laranja, o que poderia melhorar a adesão do revestimento à casca.

3.2 Pera Williams

Na Figura 3.2, apresenta-se a comparação entre os tratamentos C, QUI e MMT-0,5 em 0, 5, 10 e 15 dias de armazenamento a temperatura ambiente. Visivelmente a olho nu, é possível observar uma alteração na coloração da casca da pera sem revestimento durante o armazenamento. A cor variou de verde ao amarelo, com aparecimento de manchas escuras a partir do décimo dia. Já as peras revestidas com QUI e MMT-0,5 parecem não ter apresentado alteração visível na coloração da casca.

Figura 3.2 – Teste de vida útil de peras *Williams* armazenadas durante 15 dias: (a) C, (b) QUI e (c) MMT-0,5.



Fonte: Autor (2017).

Segundo Vilas Boas et al. (2001), o amarelamento da casca das frutas é a principal alteração visível que ocorre durante o amadurecimento. A alteração de cor durante a maturação está relacionada à decomposição estrutural da clorofila, pigmento que dá a coloração verde nos produtos, por causa das mudanças de pH sofridas pela fruta, as quais estão relacionadas pelo acúmulo de ácidos orgânicos nos vacúolos, da ativação da enzima clorofilase e a presença de sistemas oxidativos (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Assim, o estágio de maturação pode ser caracterizado, subjetivamente por meio da alteração da coloração da casca, sendo um indicativo do tempo de vida útil das frutas (MORAES et al., 2012).

O mesmo comportamento de alteração na coloração da casca foi observado também em peras *Williams* revestidas com alginato e carragena (MORAES et al., 2012) e em tomates revestidos com cera e hidroxipropilmetilcelulose (FAGUNDES et al., 2014).

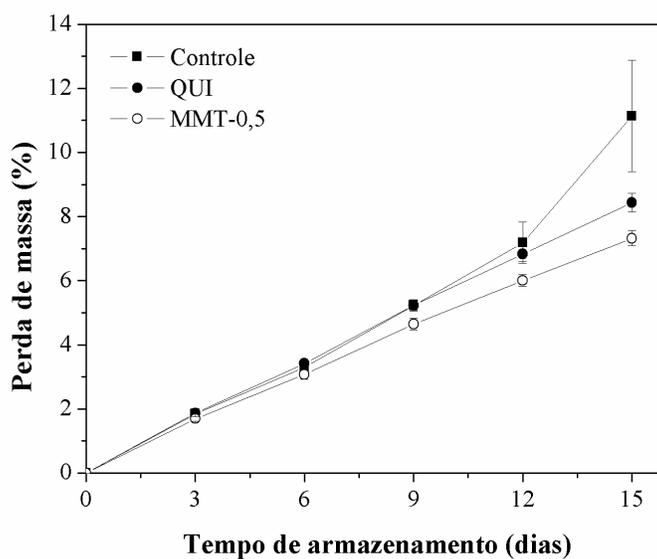
Logo, pode-se concluir, subjetivamente, que houve um possível aumento no tempo de vida útil da pera *Williams* com o uso do revestimento. Entre os

tratamentos com QUI e MMT-0,5 não é possível observar visivelmente diferença em relação a coloração da casca.

3.2.1 Perda de massa

Um importante parâmetro para avaliar o tempo de vida útil de uma fruta é a perda de massa durante o armazenamento, que é resultante da combinação dos processos de respiração e transpiração (CHITARRA; CHITARRA, 2005). A perda de massa nas peras revestidas e não revestidas está apresentada na Figura 3.3.

Figura 3.3 – Perda de massa de peras *Williams* dos tratamentos controle, QUI e MMT-0,5 em 15 dias de armazenamento.



Fonte: Autor (2017).

Nos primeiros 9 dias de armazenamento, não é possível observar diferença significativa entre os diferentes tratamentos. Após 12 dias, ocorre uma

diferenciação entre o tratamento C, QUI e MMT-0,5, apresentando este, menor perda de massa. No final do tempo de armazenamento, observa-se um aumento considerável da perda de massa das peras controle, sendo que as peras revestidas com QUI e com nanocompósito MMT-0,5 apresentaram no final, menor porcentagem de massa perdida. Moraes et al.(2012) relataram o mesmo comportamento no revestimento de pera *Williams* com alginato e carragena, obtendo a diferenciação da perda de massa entre as frutas controle e revestidas, as quais apresentaram menor perda, após 10 dias de armazenamento a 25°C.

Entre as frutas revestidas com QUI e MMT-0,5, foi observado que o segundo apresentou menor perda de massa após os 12 dias de armazenamento. Como já visto, o nanocompósito MMT-0,5 apresentou menor taxa de permeabilidade ao vapor de água em relação ao filme de quitosana (Seção 3.8 do capítulo 2) e, como a perda de massa está também relacionada à transpiração, com perda de vapor água pela mesma, o esperado era que o nanocompósito reduzisse a porcentagem de massa perdida pela pera. O mesmo foi observado por Pinto et al.(2014) no revestimento de castanha de caju com filme de amido e goma de caju e nanocompósitos adicionados de MMT. Esta promoveu a diminuição na TPVA dos filmes e, conseqüentemente, reduziram a perda de massa das castanhas em relação ao filme sem adição de MMT. Azeredo et al. (2012) estudaram o revestimento de acerola com filme de purê de acerola e alginato e filme reforçado com MMT, observando o mesmo padrão de comportamento da TPVA e da perda de massa das frutas.

3.2.2 Incidência visual de deterioração

A análise visual da incidência de deterioração, caracterizada, principalmente, pelo aparecimento de fungos visíveis nas frutas, mostrou que ao final dos 15 dias de armazenamento, 60% das peras controle apresentaram

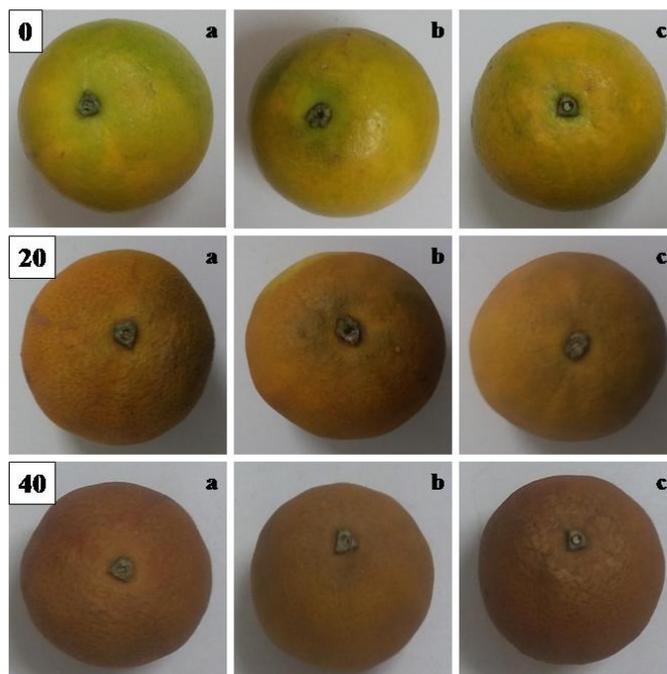
indícios dessa contaminação. Nas peras revestidas com quitosana, 20% das frutas foram contaminadas por fungos, enquanto que as revestidas com MMT-0,5, nenhuma fruta apresentou contaminação visível.

Outros estudos demonstraram que o uso de revestimento diminui a incidência de deterioração das frutas (BALDWIN et al., 1999; PINTO et al., 2014). Isso ocorre possivelmente pelo revestimento apresentar-se como uma barreira física para o desenvolvimento de microrganismos (BALDWIN et al., 1999). Em relação a menor incidência de fungos no tempo de armazenamento nas peras revestidas com MMT-0,5, o mesmo foi observado por Cortez-Vega et al.(2014). Quando utilizaram o isolado proteico de corvina adicionado de MMT organofílica para revestimento de mamão papaia minimamente processado, foi observado um menor crescimento de microrganismos. As nanopartículas têm recebido grande destaque na comunidade científica por apresentarem efeitos biocidas em várias espécies de microrganismos. Quando adicionada MMT de prata (MMT-Ag) em revestimentos para cenouras minimamente processadas, foi observado um menor crescimento microbiano do que quando empregado o revestimento apenas (COSTA et al., 2012).

3.3 Laranja Pera Rio

A comparação entre as laranjas revestidas (QUI e MMT-0,5) e não revestidas (C) nos dias 0, 20 e 40 de armazenamento é apresentada na Figura 3.4. Quando revestidas as laranjas se apresentaram visivelmente mais brilhantes no dia 0. O mesmo efeito de maior brilho com o uso e revestimento de carboximetilcelulose e quitosana também foi observado por (ARNON et al., 2014).

Figura 3.4 – Teste de vida útil da laranja Pera Rio durante 40 dias de armazenamento: a) C; b) QUI; c) MMT-0,5.



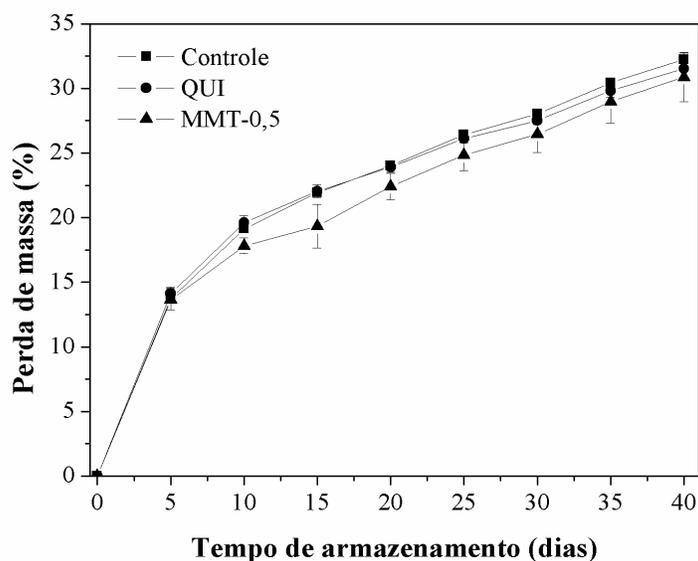
Fonte: Autor (2017).

Durante o armazenamento, observou-se que ocorreu o escurecimento da casca das laranjas, independente se esta estava revestida ou não. A não diferença visual observada entre os tratamentos pode se dar pelo motivo de que a laranja apresenta uma superfície hidrofóbica, enquanto que os revestimentos são hidrofílicos, o que pode não ter promovido um bom revestimento em sua superfície. Além disso, sua alta rugosidade visível pode contribuir para um revestimento não uniforme, gerando poros.

3.3.1 Perda de massa

Na avaliação da perda de massa das laranjas Pera-Rio, durante os 40 dias de armazenamento, percebe-se que o uso do revestimento tanto de quitosana quanto de quitosana/MMT não foi efetivo na diminuição da mesma (Figura 3.5). Ao final de 40 dias, os tratamentos apresentaram, aproximadamente, 30% de massa perdida com o mesmo padrão de perda durante todos os dias.

Figura 3.5 – Perda de massa de laranjas Pera Rio durante 40 dias de armazenamento.



Fonte: Autor (2017).

Os resultados de perda de massa corroboram com o atestado na análise visual (Figura 3.4) não apresentando diferença, do que podemos concluir que o revestimento não foi efetivo. Comportamento semelhante foi observado por Arnon et al. (2014), que empregaram o revestimento em dupla camada de carboximetil celulose e quitosana em laranja “Navel”, não sendo este efetivo em

prevenir a perda de massa, durante o armazenamento a 20°C. Em laranjas “Valência” com revestimentos compósitos de HPMC e lipídios adicionados de aditivos, foi observado que, ao final de 60 dias de armazenamento, a maioria dos tratamentos não apresentou diferença significativa em relação ao controle, sendo que para alguns tipos de aditivos adicionados, as frutas apresentaram até maior perda de massa do que as controle (VALENCIA-CHAMORRO et al., 2009). O mesmo comportamento foi observado por Fagundes et al. (2014), no revestimento de tomates com HPMC, cera e aditivos antimicrobianos.

3.3.2 Incidência visual de deterioração

Quanto à incidência de deterioração, a partir do 25º dia de armazenamento, a maioria das frutas, tanto as do grupo controle quanto as revestidas apresentaram o desenvolvimento visível de fungos em sua superfície.

4 CONCLUSÃO

O revestimento de quitosana e o nanocompósito MMT-0,5 se apresentaram hidrofílicos, assim como a superfície da casca da pera. A superfície da casca da laranja se apresentou hidrofóbica, o que pode ter dificultado a adesão adequada dos revestimentos. Durante o armazenamento, a pera apresentou uma diminuição na perda de massa, quando revestida em relação às frutas controle, sendo que o revestimento MMT-0,5 foi o mais efetivo nesse sentido. Além disso, esse revestimento diminuiu drasticamente a incidência de deterioração nas peras. Já para a laranja, não foi observada diferença na perda de massa entre as frutas controle e as revestidas, com ambos os revestimentos. Assim, pode-se concluir que o revestimento nanocompósito foi o mais efetivo na

manutenção de características e no aumento do tempo de vida útil de peras *Williams*, mas não de laranjas Pera Rio.

REFERÊNCIAS

ARNON, H. et al. Effects of carboxymethyl cellulose and chitosan bilayer edible coating on postharvest quality of citrus fruit. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 87, p. 21-26, Jan. 2014.

ASSIS, O. B. G. Características físico-químicas de coberturas comestíveis sobre frutas e hortaliças. In: JORNADAS INTERNACIONAIS SOBRE AVANÇO DA TECNOLOGIA DE FILMES E COBERTURAS FUNCIONAIS EM ALIMENTOS, 3.; JORNADA DA AGROBIO ANVASES, 3., 2011, Campinas. **Anais...** Campinas: Ed. UNICAMP, 2011. p. 20-21.

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanoreinforced alginate-acerola puree coatings on acerola fruits. **Journal of Food Engineering**, Davis, v. 113, n. 4, p. 505-510, Dec. 2012.

BALDWIN, E. et al. Effect of two edible coatings with different permeability characteristics on mango (*Mangifera indica* L.) ripening during storage. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 17, n. 3, p. 215-226, Nov. 1999.

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutos e hortaliças: fisiologia e manuseio**. 2. ed., rev. e ampl. Lavras: Ed. UFLA, 2005. 483 p.

CORTEZ-VEGA, W. R. et al. Using edible coatings from Whitemouth croaker (*Micropogonias furnieri*) protein isolate and organo-clay nanocomposite for improve the conservation properties of fresh-cut “Formosa” papaya. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, Berlin, v. 22, p. 197-202, Apr. 2014.

COSTA, C. et al. Calcium-alginate coating loaded with silver-montmorillonite nanoparticles to prolong the shelf-life of fresh-cut carrots. **Food Research International**, Campinas, v. 48, n. 1, p. 164-169, Aug. 2012.

DHALL, R. K. Advances in edible coatings for fresh fruits and vegetables: a review. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, Amherst, v. 53, n. 5, p. 435-50, Jan. 2013.

EL-ANANY, A. M.; HASSAN, G. F. A.; ALI, F. M. R. Effects of edible coatings on the shelf-life and quality of Anna apple (*Malus domestica* Borkh) during cold storage. **Journal of Food Technology**, Adelaide, v. 7, n. 1, p. 5-11, Jan./Feb. 2009.

ELSABEE, M. Z.; ABDU, E. S. Chitosan based edible films and coatings: a review. **Materials Science and Engineering: C**, Raleigh, v. 33, n. 4, p. 1819-1841, Jan. 2013.

FAGUNDES, C. et al. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose-beeswax edible coatings on gray mold development and quality attributes of cold-stored cherry tomato fruit. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 92, p. 1-8, Jan. 2014.

FALGUERA, V. et al. Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use. **Trends in Food Science & Technology**, Colney, v. 22, n. 6, p. 292-303, June 2011.

GÜNISTER, E. et al. Synthesis and characterization of chitosan-MMT biocomposite systems. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 67, n. 3, p. 358-365, Feb. 2007.

JAY, J. M. **Microbiologia de alimentos**. 7. ed. Porto Alegre: Artmed, 2007. 712 p.

KRÜSS. **Software advance**: drop shape, Krüss. Hamburg, 2016. Disponível em: <<https://www.kruss.de/services/education-theory/glossary/surface-free-energy/>>. Acesso em: 20 jan. 2017.

MARTÍNEZ-CAMACHO, A. P. et al. Chitosan composite films: thermal, structural, mechanical and antifungal properties. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 82, n. 2, p. 305-315, Sept. 2010.

MORAES, K. S. de et al. Conservation of Williams pear using edible coating with alginate and carrageenan. **Food Science and Technology**, Campinas, v. 32, n. 4, p. 679-684, Oct./Dec. 2012.

MUTHUSELVI, L.; DHATHATHREYAN, A. Contact angle hysteresis of liquid drops as means to measure adhesive energy of zein on solid substrates. **Pramana**, Bangalore, v. 66, n. 3, p. 563-574, Mar. 2006.

PINTO, A. M. B. et al. Starch-cashew tree gum nanocomposite films and their application for coating cashew nuts. **LWT - Food Science and Technology**, Athens, v. 62, n. 1, p. 549-554, June 2014.

- RHIM, J. W. Effect of clay contents on mechanical and water vapor barrier properties of agar-based nanocomposite. **Carbohydrate Polymers**, Worcester, v. 86, n. 2, p. 691-699, Aug. 2011.
- RHIM, J. W. et al. Preparation and characterization of chitosan-based nanocomposite films with antimicrobial activity. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, München, v. 54, n. 16, p. 5814-5822, Aug. 2006.
- SLAVUTSKY, A. M. et al. Preparation and characterization of montmorillonite/brea gum nanocomposites films. **Food Hydrocolloids**, Wrexham, v. 35, p. 270-278, Mar. 2014.
- VALENCIA-CHAMORRO, S. A. et al. Effect of antifungal hydroxypropyl methylcellulose (HPMC)-lipid edible composite coatings on postharvest decay development and quality attributes of cold-stored “Valencia” oranges. **Postharvest Biology and Technology**, Leuven, v. 54, n. 2, p. 72-79, Nov. 2009.
- VILAS BOAS, B. M. et al. Qualidade pós-colheita de melão “Orange Flesh” minimamente processado armazenado sob refrigeração e atmosfera modificada. **Revista Brasileira de Fruticultura**, Jaboticabal, v. 26, n. 3, p. 424-427, dez. 2004.
- VILAS BOAS, E. V. et al. Características da fruta. In: MATSUURA, F. C. A. U.; FOLEGATI, I. S. (Ed.). **Banana: pós-colheita**. Brasília: EMBRAPA Informação Tecnológica, 2001. p. 15-19.
- WANG, X.; DU, Y.; LUO, J. Biopolymer/montmorillonite nanocomposite: preparation, drug-controlled release property and cytotoxicity. **Nanotechnology**, New Haven, v. 19, n. 6, Feb. 2008. Disponível em: <<https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21730713>>. Acesso em: 10 jan. 2017.
- ZENG, R. et al. Postharvest quality and physiological responses of clove bud extract dip on “Newhall” navel orange. **Scientia Horticulturae**, Agassiz, v. 138, p. 253-258, Feb. 2012.

CONSIDERAÇÕES GERAIS

O uso de materiais provenientes de fontes renováveis e biodegradáveis vem como alternativa ao uso de materiais de fontes petrolíferas, contribuindo para a diminuição dos impactos ambientais causados por este. Para tanto é necessário atuar na melhoria das propriedades destes materiais. A adição de MMT-Na em filmes de quitosana melhora significativamente suas propriedades mecânicas e de barreira ao vapor de água, o que aumenta sua gama de aplicações, principalmente como embalagens e revestimento de alimentos. As frutas, por apresentarem tempo de vida útil muito curto, têm considerável desperdício de sua produção, o que pode ser evitado com diferentes métodos de conservação. O uso de revestimentos comestíveis é uma alternativa para aumentar o tempo de vida útil das mesmas. Como visto, o uso de nanocompósitos quitosana/MMT apresenta grande potencial na conservação da pera, entretanto, ainda é necessário o desenvolvimento de estudos aprofundados quanto à migração de compostos da MMT para a fruta, mesmo sendo a MMT considerada um material com baixa toxicidade.

APÊNDICE A – Mapas químicos da MMT-Na e do nanocompósito MMT-0,5 obtidos por EDS.

Figura 1 – Mapa químico da MMT-Na

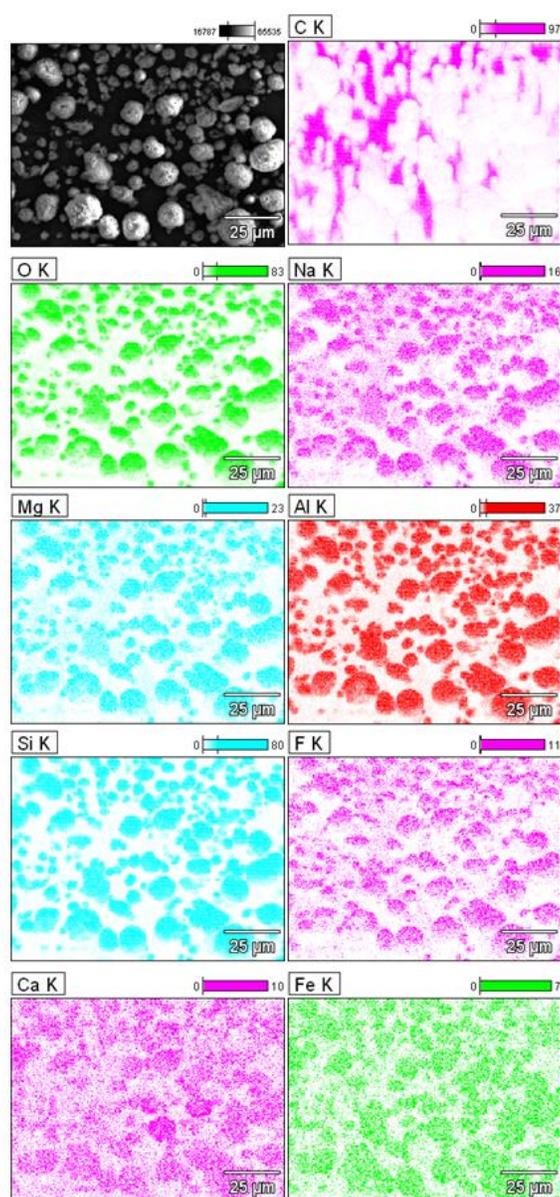


Figura 2 – Mapa químico do nanocompósito MMT-0,5.

