

**UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS**  
**CENTRO DE CIÊNCIAS EXATAS E DE TECNOLOGIA**  
**DEPARTAMENTO DE QUÍMICA**  
**PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA**

**“DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS  
PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM COMESTÍVEL”**

**Marcos Vinicius Lorevice\***

Dissertação apresentada ao programa de pós graduação em Química da Universidade de São Carlos, como parte dos requisitos para obtenção do título de MESTRE EM QUÍMICA, área de concentração: FÍSICO-QUÍMICA

**Orientador: Luiz Henrique Capparelli Mattoso**

**\* bolsista FAPESP**

**São Carlos - SP**  
**2015**

Ficha catalográfica elaborada pelo DePT da Biblioteca Comunitária UFSCar  
Processamento Técnico  
com os dados fornecidos pelo(a) autor(a)

L869d Lorevice, Marcos Vinicius  
Desenvolvimento de filmes nanocompósitos para  
aplicação como embalagem comestível / Marcos Vinicius  
Lorevice. -- São Carlos : UFSCar, 2016.  
112 p.

Dissertação (Mestrado) -- Universidade Federal de  
São Carlos, 2015.

1. Filmes. 2. Nanopartículas. 3. Quitosana. 4.  
Pectina. 5. Poliepsiloncaprolactona. I. Título.



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SÃO CARLOS

Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia  
Programa de Pós-Graduação em Química

**Folha de Aprovação**

Assinaturas dos membros da comissão examinadora que avaliou e aprovou a Defesa de Dissertação de Mestrado do candidato Marcos Vinicius Lorevice, realizada em 27/03/2015.

---

Prof. Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Embrapa

---

Prof. Dr. Juliano Elvis de Oliveira  
UFLA

---

Prof. Dr. Carlo Marcio Paranhos da Silva  
UFSCar

## **Dedicatória**

*Dedico esse trabalho especialmente aos meus pais Luiz Antônio e Maria Cristina e irmãos Natália, Paulo, Otávio, Laura que sempre foram meu porto seguro nesses anos de aprendizado.*

## **Dedicatória**

*Dedico esse trabalho aos meus avôs:  
Antonio Eugênio Sereta, Rivaldo Wagner  
Carniatto e Dorival Vicente Lorevice por  
olharem e rezarem por mim de lá do céu.*

## **Agradecimentos**

- ✓ O trabalho realizado aqui só foi possível devido à ajuda de muitas pessoas, seja no nível profissional, intelectual ou pessoal. Por isso, é difícil listar todos que me ajudaram nessa caminhada, desde a escolha do curso de graduação até a descoberta da vocação para a pesquisa, de amigos até os familiares. Minha dificuldade de lembrar nomes impossibilita de colocar todos aqui, mas não apaga o que cada um deixou de recordação comigo.
- ✓ Agradeço primeiramente à Deus, por existir, por me propiciar condições para poder concluir essa etapa de minha vida. Por ainda, sem eu pedir, me conceder o dom e gosto pelo conhecimento, pelo ensinar e pelo aprender.
- ✓ Agradeço aos meus pais, Luís Antônio e Maria Cristina, por se sacrificarem para que um dia eu pudesse estar aqui escrevendo tais palavras.
- ✓ Aos meus queridos irmãos, Natália, Paulo, Otavio e Laura, pelo carinho, preocupação e paciência.
- ✓ Aos meus Familiares que sempre me apoiaram e se sentiram orgulhosos pelas minhas conquistas. Um agradecimento especial à minha avó madrinha, Ana Maria, pelo carinho em toda essa jornada
- ✓ As pessoas que estiveram comigo durante esse aprendizado, Guilherme Martinez, Marcio Picinin, Samuel Soligon, Wesley Souza, Camila Oliveira, Thais Oliveira, Mariana Rizato, Bruna Picinin, Tatiane Bruno, Vanessa Angelotti, Cícero, Tatiane Fachiane, André Patracon, Altemiro, Gustavo Noés, Mariana Noés, Eduardo Souza, Felipe e Sara Tiberti, Débora Migliati, Carla, Marina Sanches.
- ✓ Meu orientador, Luiz Henrique Capparelli Mattoso, pela orientação e paciência desde os primeiros anos de iniciação científica até a conclusão deste trabalho.
- ✓ Ao casal, que considero meus pais acadêmicos e amigos, Márcia e Fauze, que acreditaram em mim, me ensinaram, tiveram paciência e sempre me ajudam nas diversas dificuldades que enfrentei em todos esses anos de trabalho.
- ✓ Ao Dr. Daniel, Dr. Marconcini, Dr. Caue e Dra. Elaine pelas orientações e ajudas que sempre ofereceram seja durante meus anos de iniciação científica, seja durante a conclusão do mestrado.
- ✓ À Juliana Reghine, parceira de trabalho, pelo auxílio e paciência para me ouvir em todas as histórias dessa jornada até aqui.
- ✓ Ao Caio Otoni, companheiro de pesquisa, pelas revisões dos trabalhos, traduções e ajuda neste trabalho que foi realizado.

- ✓ Ao Francys Moreira, com seu jeito único de hostilidade, mas que sem sua atenção, não poderia estar terminando boa parte deste trabalho
- ✓ Ao Fábio Plotegher, pela ajuda, principalmente na conclusão da escrita deste trabalho, valeu mesmo meninão.
- ✓ A Sandrinha, Carol, Ester e Gabi, por compartilhar minhas loucuras risadas e alegrias na nossa salinha minúscula, mas adorável.
- ✓ As minhas Chefinhas, Luiza, Rafaela e Adriana pelos conselhos e ajuda em toda a caminhada rumo à conclusão deste trabalho.
- ✓ A Glaucia e Vanessa, minhas irmãs de iniciação, se não fosse por vocês, teria errado mais ainda do que errei durante esses anos que trabalhamos juntos.
- ✓ Ao grupo de sensores: Daniel, Aline, Danilo, Stanley, Cristiane, Makoto, Jessica, Alexandra, Kelcilene, Leo, Rafaela.
- ✓ Aos amigos “embrapianos”: Marcela, Gabizona, Elaine, Amanda, Dedé, Camila Cruz, Fernanda Putti, Renata, Anny, Dani e todos os outros.
- ✓ Aos técnicos que sempre me salvaram: Dri, Alice, Joana, Matteo, Silviane, Viviane.
- ✓ À secretaria de P&D e da Chefia, pela disposição, paciência, atenção e por sempre me ajudarem com prazos reuniões, recados e muitas risadas: Érita, Leticia, Talita, Marisa, Júlia, Juliana, Eliane e Mayara.
- ✓ Aos funcionários da Embrapa Instrumentação em geral, foram quase seis anos desde a iniciação, conhecendo quase todos, um obrigado especial para vocês.
- ✓ Ao Edilson, Suzane e Ana (e seus estagiários) pela orientação e ajuda mais que importante nos trâmites burocráticos.
- ✓ Aos meus amigos de ensino: Elenir, Tandra, Gabriel, Gabiru, Pantera, Vladimir, Rodrigo.
- ✓ A FAPESP pela concessão da bolsa de mestrado acadêmico.
- ✓ A Embrapa Instrumentação pela estrutura para o trabalho.
- ✓ Ao programa de Pós-Graduação em Química, em especial à Cristina, Ariane e Luciani.
- ✓ À UFSCAR pelo espaço acadêmico.
- ✓ Ao departamento de Física e Química da Universidade Paulista – UNESP-campus Ilha Solteira, em especial ao aluno Ronaldo pela ajuda nos ensaios mecânicos feitos neste departamento.
- ✓ Aos meus gafanhotos e mariposas pelas alegrias que vocês me propiciaram durante os dois anos que fui parte da vida de vocês.

## Lista de Abreviaturas

ABRE – Associação Brasileira de Embalagens.

ABRELPE – Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais.

CAPE – Calor Absorvido no Pico Endotérmico.

CMC – Carboximetilcelulose.

DSC – Calorimetria Diferencial Exploratória.

EPA – Agência de Proteção Ambiental dos E.U.A., da sigla em inglês “*Environmental Protection Agency*”

GRAS – Geralmente Reconhecido como Seguro, da sigla em inglês “*Generally Recognized as Safe*”.

ER – Elongação na Ruptura.

FT-IR – Espectroscopia no Infravermelho por Transformada de Fourier.

GM – Grau de metoxilação.

HPMC – Hidroxipropilmetilcelulose.

IPd – Índice de Polidispersividade

IPEA – Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada.

MC – Metilcelulose.

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura.

MEV/FEG – Microscopia Eletrônica de Varredura por Emissão de Campo.

MMT – montmorilonita.

NPPCL – nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

NPQS – nanopartículas de quitosana

NPS – nanopartículas.

PA – pectina de alto grau de metoxilação.

PA/NPPCL – nanocompósito de pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).



PA/NPQS – nanocompósitos de pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana

PB – pectina de baixo grau de metoxilação.

PB/NPPCL – nanocompósito de pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

PB/NPQS – nanocompósito de pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana.

PCL - poli( $\epsilon$ -caprolactona).

PEC – pectina.

pH – potencial hidrogeniônico.

QS – quitosana.

TD – Temperatura de degradação.

TGA – Análise Termogravimétrica.

TM – Tensão Máxima.

TPE – Temperatura do Pico Endotérmico

TPP – tripolifosfato de sódio

WVP – Permeabilidade ao vapor de água da sigla em inglês “*Water Vapor Permeability*”.

## Lista de Tabelas

TABELA 4. 1: Formulações dos filmes controles de pectina. ....	25
TABELA 5. 1: Valores do tamanho médio, índice de polidispersividade (IPd) e potencial zeta das nanopartículas de quitosana (NPQS).....	31
TABELA 5. 2: Bandas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) da quitosana e das nanopartículas de quitosana. ....	36
TABELA 5. 3: Valores do tamanho médio, IPd e potencial zeta das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).....	39
TABELA 5. 4: Bandas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) da poli( $\epsilon$ -caprolactona), do Tween 80 e das nanopartículas de poli( $\epsilon$ - caprolactona). ....	45
TABELA 5. 5: Espessura dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS).....	51
TABELA 5. 6: Temperaturas de degradação (TD) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação na forma de pó ou de filmes com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS). ....	59
TABELA 5. 7: Valores das temperaturas no pico endotérmico (TPE) e da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) para pectina de alto (PA) e baixo grau de metoxilação (PB) na forma de pó e filmes com ou sem nanopartículas de quitosana (NPQS).....	64
TABELA 5. 8: Espessura dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). ..	78
TABELA 5. 9: Temperaturas de degradação (TD) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação na forma de pó ou de filmes com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). ....	81
TABELA 5. 10: Valores das temperaturas no pico endotérmico (TPE) e variação da entalpia no pico endotérmico ( $\Delta H$ ) de pectinas de alto (PA) e baixo (OB) graus de metoxilação na forma de pó ou filmes com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). ....	86

## Lista de Figuras

FIGURA 2.1: Estrutura do ácido pécico (D-alfa-ácido galacturônico) (a), sua forma esterificada (b). .....	8
FIGURA 2.2: Estrutura da pectina (adaptada de WILLATS et al., 2006) .....	9
FIGURA 2.3: Estrutura da parede celular das plantas (COELHO, 2008).....	10
FIGURA 2.4: Estrutura monomérica da quitina e da quitosana. ....	12
FIGURA 2.5: Estrutura monomérica da poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	14
FIGURA 4. 1: Estrutura do tripolifosfato de sódio(adaptada de MOURA et al., 2009).....	22
FIGURA 4. 2: Célula para análise da permeabilidade ao vapor de água segundo método modificado por MCHUGH et al. (1993): (a) esquema da célula com o filme; (b) e (c) imagens das células reais utilizadas. ....	29
FIGURA 5. 1: Distribuição do tamanho médio de nanopartículas de quitosana	32
FIGURA 5. 2: Espectro de FT-IR: quitosana (a), tripolifosfato de sódio (b) e nanopartículas de quitosana (c).....	35
FIGURA 5. 3: MEV das nanopartículas de quitosana (NPQS) (Método de secagem em silício metálico): (a), (b), (c) diferem apenas da região analisadas. ....	38
FIGURA 5. 4: Distribuição de tamanho médio das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona). ....	40
FIGURA 5. 5: Espectro de FT-IR: (a) poli( $\epsilon$ -caprolactona)(PCL); (b) Tween 80 e das (c) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). ....	44
FIGURA 5. 6: MEV das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona): (a) e (b) diferem apenas da região analisada; (c) apresenta a deposição da suspensão na placa de silício sem diluição.....	46
FIGURA 5. 7: Imagens de MEV de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) em dois diferentes aumentos: (a) 10,000; (b) 30,000 .....	47
FIGURA 5. 8: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e (b) pectina de baixo grau de metoxilação. ....	49

FIGURA 5. 9: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana e (b) pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana. ....	50
FIGURA 5. 10: Espectro FT-IR de pectina em pó: (a) de alto grau de metoxilação (PA) e (b) de baixo grau de metoxilação (PB).....	52
FIGURA 5. 11: Espectro FT-IR de pectina em pó: (a) de alto grau de metoxilação (PA) e (b) de baixo grau de metoxilação (PB).....	53
FIGURA 5. 12: Espectros de FT-IR: (a) nanopartículas de quitosana; (b) filmes controle pectina de alto (PA) grau de metoxilação; (c) filmes pectina de alto (PA) grau de metoxilação com nanopartículas de quitosana (NPQS).....	54
FIGURA 5. 13: Espectros de FT-IR: (a) nanopartículas de quitosana; (b) filmes controle pectina de baixo (PB) grau de metoxilação; (c) filmes pectina de baixo (PB) grau de metoxilação com nanopartículas de quitosana (NPQS). ....	55
FIGURA 5. 14: Comparativo entre pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação e suas formas (pó e filme): curvas termogravimétricas (a) pectina PA (b) pectina PB.....	58
FIGURA 5. 15: Curvas termogravimétricas: (a) filme de pectina de alto (PA) grau de metoxilação sem ou com nanopartículas de quitosana (NPQS) (b) filme de pectina de baixo (PB) grau de metoxilação sem ou com NPQS.....	61
FIGURA 5. 16: Curvas de calorimetria diferencial exploratória pectina de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação em pó e na forma de filme.....	63
FIGURA 5. 17: Curvas de calorimetria diferencial exploratória de filmes de pectina de alto (PA) e baixo (PB) graus de metoxilação com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS).....	63
FIGURA 5. 18: Tensão máxima e alongação na ruptura dos nanocompósitos de pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPQS). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p>0.05$ ).....	65

- FIGURA 5. 19: Esquema do ensaio de tração para filmes de pectina sem (a) e com (b) nanopartículas de quitosana (NPQS); dispersão das nanopartículas de quitosana na matriz de pectina (c) e interações secundárias (d) pectina-NPQS. 68
- FIGURA 5. 20: MEV: (a) filme controle de pectina de alto (PA) grau metoxilação e (c) de pectina de baixo (PB) grau de metoxilação; nanocompósitos (b) PA e nanopartículas de quitosana e (d) PB e nanopartículas de quitosana. .... 70
- FIGURA 5. 21: Comparativo dos valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) para os filmes de pectina de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPQS). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p>0.05$ )..... 71
- FIGURA 5. 22: (a) representação esquemática do processo de permeação do vapor de água por um filme; (b) fatores que podem afetar os valores de permeabilidade; (c) esquema que representa uma das explicações para a diminuição nos valores da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas são adicionadas; (d) hipótese para os resultados obtidos no presente trabalho; (e) outras hipótese ainda sugeridas que expliquem o comportamento da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas de quitosana foram adicionadas à matriz de pectina..... 74
- FIGURA 5. 23: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e (b) pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona)..... 77
- FIGURA 5. 24: Espectros de FT-IR: (a) filmes de pectina de alto grau de metoxilação (PA); (b) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona); (c) filmes de pectina de alto grau de metoxilação com nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL)..... 79
- FIGURA 5. 25: Espectros de FT-IR: (a) filmes de pectina de baixo grau de metoxilação (PB); (b) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona); (c) filmes de

pectina de baixo grau de metoxilação com nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).....	80
FIGURA 5. 26: Curvas termogravimétricas comparativas dos nanocompósitos: (a) pectina de alto (PA) grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) e (b) pectina de baixo (PB) grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona). .....	82
FIGURA 5. 27: Curvas de calorimetria diferencial exploratória dos filmes de pectinas de alto (PA) ou baixo (PB) graus de metoxilação com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). .....	85
FIGURA 5. 28: Tensão máxima e elongação na ruptura dos nanocompósitos de pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPPCL). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p>0.05$ ).....	87
FIGURA 5. 29: Esquema do ensaio de tração para filmes de pectina sem (a) e com (b) nanopartículas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL); dispersão das nanopartículas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) na matriz de pectina (c) e interações secundárias (d) pectina-NPPCL. ....	89
FIGURA 5. 30: MEV filmes controle de pectina (a) de alto (PA) e (b) de baixo (PB) graus de metoxilação; filmes nanocompósitos (c) PA e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e (d) PB e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).....	92
FIGURA 5. 31 Comparativo dos valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) graus de metoxilação com e sem a adição de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). A letra sobrescritas a indica significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p>0.05$ ).....	93
FIGURA 5. 32: (a) representação esquemática do processo de permeação do vapor de água por um filme; (b) fatores que podem afetar os valores de permeabilidade; (c) esquema que representa uma das explicações para a	

diminuição nos valores da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas são adicionadas; (d) hipótese para os resultados obtidos no presente trabalho; (e) outras hipótese ainda sugeridas que expliquem o comportamento da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas de quitosana foram adicionadas à matriz de pectina..... 96

## Produções Científicas

### Artigos em periódicos nacionais e internacionais

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de.; OTONI, C. G. & MATTOSO, L. H. C. “Chitosan nanoparticles on the improvement of thermal, barrier, and mechanical properties of high- and low-methyl pectin films”. *Food Hydrocolloid.*, **52**:732, 2016.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de. & MATTOSO, L. H. C. “Nanocomposite of papaya puree and chitosan nanoparticles for application in packaging”. *Quím. Nova*, 36(6):931, 2014.

OTONI, C. G.; MOURA, M. R. de.; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V.; SOARES, N. F. F. & MATTOSO, L. H. C. “Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya puree-based edible composite films incorporated with cinnamaldehyde nanoemulsions”. *Food Hydrocolloid.*, **41**:188, 2014.

MOURA, M. R. de.; LOREVICE, M. V.; MATTOSO, L. H. C. & ZUCOLOTTI, V. “Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles”. *J. Food Sci.*, 76 (2):N25, 2011b.

LOREVICE, M. V., MOURA, M. R. de.; AOUADA, F. A., & MATTOSO, L. H. C. “Development of novel guava puree films containing chitosan nanoparticles”. *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**:2711, 2012.



## **Resumos expandidos e trabalhos completos publicados em anais de congressos**

- LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de.; OTONI, C. G. & MATTOSO, L. H. C. “Propriedades de barreira de nanocompósitos preparados com polpa de goiaba”. Livro de Resumos do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada no Agronegócio. Juiz de Fora – MG, 2014. p. 102-105.
- OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de.; SOUZA, J. R. & FOSCHINI, M. M. “Influência da composição e das condições de secagem nas propriedades mecânicas e colorimétricas de filmes comestíveis à base de hidroxipropilmetilcelulose e polpa de pêssgo”. Anais do XXI Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência dos Materiais, Cuiabá – MT, 2014
- OTONI, C. G.; LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. de. & MATTOSO, L.H.C. “Effect of hydroxyl substitution and viscosity on thermal and mechanical properties of hydroxylpropyl methylcellulose films”. Proceeding of XIV Latin American Symposium on Polymers. Porto de Galinhas – PE, 2014.
- LOREVICE, M.V.; MOURA, M. R. de.; AOUADA, F. A. & MATTOSO, L.H.C. “Propriedades mecânicas de nanocompósitos a base de HPMC e Polpa de goiaba com adição de nanoestruturas”. Anais do VII Workshop de Nanotecnologia Aplicada no Agronegócio. São Carlos – SP, 2013.

## Resumo

DESENVOLVIMENTO DE FILMES NANOCOMPÓSITOS CONTENDO PURÊ DE VEGETAIS PARA APLICAÇÃO COMO EMBALAGEM COMESTÍVEL: As embalagens produzidas a partir de polímeros petroquímicos possuem limitações relativas biodegradabilidade e sua fonte de origem não renovável. Derivados de polímeros naturais, como polissacarídeos, são biodegradáveis e de fonte renováveis, demonstrando-se como uma alternativa na fabricação de embalagens. Contudo, o desafio está em aprimorar as propriedades físicas dessas novas embalagens (propriedades térmicas, de barreira a gases e mecânicas). Uma forma de incrementar as propriedades físico-químicas dos polissacarídeos é a adição de nanopartículas (NPS) como agentes de reforço. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo produzir filmes nanocompósitos de pectina com NPS de quitosana (QS) ou poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). Os materiais utilizados foram pectina (PEC) (de alto e baixo grau de metoxilação, GM), QS e PCL. Nanopartículas de QS (NPQS) foram obtidas por gelatinização ionotrópica e nanopartículas de PCL (NPPCL) por nanoprecipitação, e ambas foram caracterizadas segundo seus tamanhos médios, potenciais zeta e morfologias. O tamanho médio das NPQS ficou próximo dos 100 nm e potencial zeta acima de + 20mV, potencial este condizente com a natureza catiônica da QS e que indica estabilidade da suspensão. As NPPCL apresentaram tamanho médios por volta de 130 nm e potencial zeta próximo de -20 mV, relacionado à superfície da NPPCL ser recoberta com tensoativo. Em comparação com os dois tipos de NPS, as NPPCL apresentaram os menores valores de índice de polidispersividade, indicando suspensões mais homogêneas. Os filmes foram obtidos por *casting* a partir de soluções filmogênicas de PEC/NPS. Os filmes foram caracterizados segundo suas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira ao vapor de água. O GM não interferiu de maneira significativa nas propriedades dos filmes. A adição das NPS (de QS e de PCL) incrementaram de forma significativa a tensão máxima e as temperaturas de degradação dos filmes, sugerindo interações consistentes entre a matriz de PEC e as NPS, sendo que o nanocompósito PEC com baixo GM e NPPCL demonstrou um incremento de mais de 100% na tensão máxima. Em contraste com isso, as NPS não afetaram os valores de permeabilidade ao vapor de água dos filmes devido à solubilidade da PEC em água e à afinidade das NPS por moléculas de água, tornando a matriz mais propensa à permeação de água sem diminuição das propriedades mecânicas. Contudo, os resultados sugerem que os nanocompósitos podem representar uma alternativa para a produção de novas embalagens biodegradáveis.

## Abstract

DEVELOPMENT OF VEGETABLE PUREE-CONTAINING NANOCOMPOSITE FILMS FOR EDIBLE FOOD PACKAGING: Petroleum-derived packaging are neither renewable nor biodegradable. Based on it, recent studies have been focused in biopolymer-based packaging, such as in polysaccharides (e.g., pectin and chitosan), due to their good renewable and biodegradable characteristics. However, their physical-chemical properties (mechanical, thermal, and barrier) are urged to be improved. The addition of nanoparticles (NPS) as reinforcing agents has been shown as a feasible means of improving such properties. The goal of this work was the development of pectin (PEC) (low and high methoxyl degree, MD)-based nanocomposite films incorporated with chitosan (CS) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) (PCL) nanoparticles (CSNP and PCLNP, respectively). CSNP were obtained by ionotropic gelation whereas PCLNP were obtained by the nanoprecipitation method. All NPS were characterized as to their morphology, size, and zeta potential. The CSNP size was nearly 100 nm and their zeta potential was close to + 20 mV, results which are in agreement with CS cationic properties and indicated good suspension stability. PCLNP presented size values near to 130 nm and zeta potential of approximately - 20 mV because the surfactant is spread over PCLNP surface. PCLNP showed a smaller polydispersity index than CSNP, indicating a more homogenous suspension. This was also observed through electron microscopy of PCLNP. The nanocomposite films were obtained by casting from PEC/NPS film-forming solutions. The nanocomposite films' mechanical, thermal, and water barrier properties were studied. The MD did not affect the analyzed properties of PEC-based films. The addition of NPS (CSNP and PCLNP) increased the tensile strength and degradation temperature of all PEC-based films, suggesting good interactions between PEC network and NPS surface. The addition of PCLNP to low MD PEC films improved the tensile strength in more than 100%. Although, NPS did not change the water vapor permeability of the PEC-based nanocomposite films, which could be related with PEC good water solubility and NPS affinity to water molecules. These results indicate a novel material with physical-chemical properties desirable for food packaging applications, making this product competitive when compared with petroleum-based packaging.

## Sumário

<b>CAPÍTULO I</b> .....	1
<b>1 - Introdução</b> .....	1
<b>CAPÍTULO II</b> .....	4
<b>2 - Revisão Bibliográfica</b> .....	4
<b>2.1 - Embalagens - Problemática</b> .....	4
<b>2.2 - Biopolímeros e polímeros biodegradáveis</b> .....	6
<b>2.3 - Pectina</b> .....	7
<b>2.4 - Quitosana (QS)</b> .....	11
<b>2.5 - Poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> .....	13
<b>2.6 - Filmes e revestimentos</b> .....	15
<b>2.7 - Nanotecnologia e Nanocompósitos</b> .....	17
<b>CAPÍTULO III</b> .....	21
<b>3 - Objetivos</b> .....	21
<b>CAPÍTULO IV</b> .....	22
<b>4 - Materiais e Métodos</b> .....	22
<b>4.1 - Materiais</b> .....	22
<b>4.2 - Métodos</b> .....	23
<b>4.2.1 - Síntese das nanopartículas</b> .....	23
<b>4.2.1.1 - Síntese das nanopartículas de quitosana</b> .....	23
<b>4.2.1.2 - Síntese das nanopartículas de poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> .....	23
<b>4.2.1.3 - Determinação do tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas</b> .....	24
<b>4.2.1.4 - Caracterização química: FT-IR</b> .....	24
<b>4.2.1.5 - Caracterização Morfológica: MEV</b> .....	24
<b>4.2.2 - Síntese e caracterização dos nanocompósitos</b> .....	25
<b>4.2.2.1 - Soluções de filmes controle de pectina</b> .....	25
<b>4.2.2.2 - Preparo das soluções filmogênicas pectina e nanopartículas de quitosana</b> .....	25
<b>4.2.2.3 - Preparo das soluções filmogênicas de pectina e nanopartículas de poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> .....	26

4.2.2.4 - Conformação dos filmes nanocompósitos.....	26
4.2.2.5 - Espessura dos filmes .....	27
4.2.2.6 - Composição química: análises de FT-IR.....	27
4.2.2.7 - Análises Térmicas .....	27
4.2.2.7.1 - Análise termogravimétrica .....	27
4.2.2.7.2 - Calorimetria diferencial exploratória (DSC).....	28
4.2.2.8 - Propriedades mecânicas.....	28
4.2.2.9 - Morfologia: MEV de fraturas criogênicas .....	28
4.2.2.10 - Permeabilidade ao vapor de água .....	29
4.2.2.11 - Análise dos Dados .....	29
<b>CAPÍTULO V</b> .....	<b>31</b>
<b>5 - Resultados e Discussão</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1 - Caracterização das nanopartículas</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1.1 - Caracterização das nanopartículas de quitosana</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1.1.1 - Tamanho Médio e Potencial Zeta</b> .....	<b>31</b>
<b>5.1.1.2 - Composição química: FT-IR</b> .....	<b>34</b>
<b>5.1.1.3 - Morfologia das nanopartículas de quitosana</b> .....	<b>36</b>
<b>5.1.2 - Caracterização das nanopartículas de poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1.2.1 - Tamanho Médio e Potencial Zeta</b> .....	<b>39</b>
<b>5.1.2.2 - Composição química: FT-IR</b> .....	<b>43</b>
<b>5.1.2.3 - Morfologia das nanopartículas de poli(<math>\epsilon</math>-caprolactona)</b> .....	<b>45</b>
<b>5.2 - Caracterização dos nanocompósitos PEC/NPQS</b> .....	<b>49</b>
<b>5.2.1 - Espessura</b> .....	<b>51</b>
<b>5.2.2 - Composição química: FT-IR</b> .....	<b>52</b>
<b>5.2.3 - Análises Térmicas</b> .....	<b>57</b>
<b>5.2.3.1 - Análise Termogravimétrica</b> .....	<b>57</b>
<b>5.2.3.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)</b> .....	<b>62</b>
<b>5.2.4 - Propriedades Mecânicas</b> .....	<b>65</b>
<b>5.2.5 - MEV: Fraturas criogênicas</b> .....	<b>69</b>
<b>5.2.6 - Permeabilidade ao vapor de água</b> .....	<b>71</b>
<b>5.3 - Caracterização dos nanocompósitos PEC/NPPCL</b> .....	<b>76</b>
<b>5.3.1 - Espessura</b> .....	<b>78</b>

<b>5.3.2 - Composição química: FT-IR .....</b>	<b>78</b>
<b>5.3.3 - Análises Térmicas .....</b>	<b>81</b>
<b>5.3.3.1 - Análise Termogravimétrica .....</b>	<b>81</b>
<b>5.3.3.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória .....</b>	<b>84</b>
<b>5.3.4 - Propriedades Mecânicas.....</b>	<b>87</b>
<b>5.3.5 - MEV: Fraturas criogênica .....</b>	<b>91</b>
<b>5.3.6 - Permeabilidade ao vapor de água .....</b>	<b>92</b>
<b>CAPÍTULO VI .....</b>	<b>98</b>
<b>6 - Conclusões Finais .....</b>	<b>98</b>
<b>CAPÍTULO VII.....</b>	<b>101</b>
<b>7 - Referências Bibliográficas.....</b>	<b>101</b>

# CAPÍTULO I

## 1 - Introdução

A utilização de qualquer forma de proteção do alimento e prolongar seu tempo de uso, não é uma prática contemporânea, uma vez que a proteção da luz, a adição de sal às carnes ou recobrimento de frutas com ceras já eram formas conhecidas há muito tempo. Com o crescimento da população, aliado as necessidades de proteção e transporte dos alimentos por longas distâncias (e longos períodos, conseqüentemente), a utilização de novas embalagens se tornou necessária. Com o petróleo, a utilização de seus derivados supriu a demanda por matérias-primas para a fabricação de embalagens, pelo baixo custo, disponibilidade e aplicabilidade em quase todos os setores da indústria de alimentos. Entretanto, o aumento na utilização de embalagens plásticas, derivadas do petróleo, trouxe consigo uma preocupação relacionada ao seu descarte, uma vez que a maioria dos polímeros aplicados na fabricação de embalagens não possuem características de biodegradabilidade, além de serem obtidos de fontes não-renováveis. Tal preocupação ambiental tem motivado estudos no intuito de adicionar características renováveis e biodegradáveis às embalagens, de forma que, mesmo com um descarte crescente, sua degradação seja eficiente para que não cause danos ambientais devido ao seu acúmulo.

Dessa forma, a busca por novas matérias-primas aplicáveis à produção de embalagens tem se voltado para as seguintes características: (1) matéria-prima que seja biodegradável e de fonte renovável; (2) que produzam embalagens com propriedades de resistência mecânica, térmica e de barreira satisfatórias ou superiores às embalagens atualmente utilizadas (HAQ et al., 2014).

Dentro desse contexto, a substituição da matéria-prima sintética convencional das embalagens por polímeros biodegradáveis vem sendo

investigada. Dentre estes, polissacarídeos de origem vegetal e animal, tais como a pectina e a quitosana, respectivamente, vêm se mostrando uma alternativa para a fabricação de filmes para embalagens. De modo geral, os polissacarídeos possuem características que podem suprir algumas limitações das embalagens atuais de biodegradabilidade e fonte renovável, porém apresentam propriedades físicas-químicas (mecânicas, térmicas e de barreira) inferiores se comparadas às embalagens atuais. (ESPITIA et al., 2014a)

Paralelamente, polímeros sintéticos biodegradáveis, poliésteres como a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL), podem ser uma alternativa para a fabricação de embalagens, por serem biodegradáveis e bioabsorvível. O PCL vêm sendo empregado, devido a sua biocompatibilidade, na produção de micro e nanocápsulas (nanopartículas de PCL) carreadoras de fármacos ou princípios ativos (antimicrobianos e antioxidantes) (POHLMANN et al., 2013).

Tendo em vista as características de biodegradabilidade de alguns polímeros, um caminho encontrado para suprir as baixas propriedades físico-químicas destes materiais, vêm sendo a adição de componentes de reforço como fibras, microfibras e nanopartículas (ALVES et al., 2011; AZEREDO et al., 2012 e VALENZUELA et al., 2013).

A literatura tem apresentado nos últimos anos trabalhos relacionados a produção de nanocompósitos a partir de polissacarídeos e NPS para aplicação em embalagens, cuja adição de NPS teve a função de atuar como agente de melhoria nas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Nos trabalhos de nosso grupo, NPQS, nanoestruturas poliméricas, foram adicionadas às matrizes de carboximetilcelulose, hidroxipropil metilcelulose, pectina (PEC). A adição promoveu reforço nas propriedades mecânicas dos filmes obtidos por tais nanocompósitos (MOURA et al., 2011; MARTELLI et al., 2012; LOREVICE et al., 2014). Em outros estudos, recentemente publicados, NPQS também foram adicionadas como agente de reforço em matrizes polissacarídicas e polipeptídicas



(ANTONIOU et al.,2015 e HOSSEINI et al.,2015), cuja adição resultou em melhorias nas propriedades físico-químicas dos filmes de goma e de gelatina de peixe, respectivamente.

No âmbito da aplicação de polissacarídeos como matriz de nanocompósitos para filmes, a literatura apresenta diversos trabalhos com NPS inorgânicas (MOREIRA et al., 2013; VARTIAINEN et al., 2010) incrementando as propriedades mecânicas dos filmes e nanoemulsões (MOURA et al.,2014 e OTONI et al., 2014a) adicionando propriedades sensoriais e antimicrobianas aos filmes nanocompósitos de PEC. Entretanto, ainda não há trabalhos relacionados à produção e caracterização de nanocompósitos de pectina com nanopartículas de quitosana e de pectina com nanopartículas poli( $\epsilon$ -caprolactona), motivando assim um novo estudo dos efeitos de duas NPS poliméricas diferentes nas propriedades dos filmes de PEC.

Este trabalho tem como objetivo geral estudar a preparação e propriedades de nanocompósitos de fonte renovável e biodegradável através da adição de duas NPS diferentes: NPQS sintetizadas por gelatinização ionotrópica e NPPCL sintetizadas por nanoprecipitação; na matriz de pectina de forma a incrementar as propriedades mecânicas, térmicas e de barreira dos filmes nanocompósitos obtidos.

## CAPÍTULO II

### 2 - Revisão Bibliográfica

#### 2.1 - Embalagens - Problemática

A utilização de materiais, formas ou técnicas que prolonguem a vida de prateleira dos alimentos e que permitam seu transporte e estocagem advêm da utilização do plástico como matéria-prima para a produção de embalagens. Estocagem em vidros e vasilhas, recobrimento com ceras, adição de sal e proteção do sol ou da temperatura, já eram alternativas rudimentares, porém eficazes para proteger os alimentos. Com a descoberta e domínio da extração do petróleo, seus derivados começaram a ser utilizados como matéria-prima para a fabricação de embalagens, devido à sua disponibilidade, facilidade de obtenção e manejo, permitindo, assim, obter embalagens de todos os formatos, tipos e tamanhos.

Da possibilidade de armazenar, estocar e prolongar a vida de prateleira de alimentos industrializados ou *in natura*, e, ainda, com baixo custo, as embalagens produzidas a partir de derivados do petróleo se disseminaram por toda a indústria alimentícia. Isso sem dúvida foi um avanço tecnológico. Entretanto, com uma demanda maior de alimentos, a produção de embalagens aumentou, mas não foi acompanhada pela preocupação quanto ao descarte correto. Das sacolas plásticas entregues gratuitamente até envelopes de biscoitos, por exemplo, as embalagens são descartadas antes do consumo do alimento e o resíduo gerado, em grande parte plástico, não é de forma alguma controlado pelo consumidor, pelos órgãos públicos ou responsabilizados por quem produz e revende tais embalagens.

Esta preocupação com os resíduos plásticos gerados, segundo OLIVEIRA et al. (2012), provenientes em grande parte de sacolas plásticas e embalagens de alimentos, é devido ao impacto ambiental que eles podem causar.

Segundo FABRO et al. (2007) apud OLIVEIRA et al. (2012), não se sabe ao certo quanto tempo plásticos, em geral, levam para se decompor, mas sabe-se que esse tempo é superior aos 100 anos, tornado assim um potencial agente de poluição, uma vez que apenas seu descarte não promove sua total degradação.

Dentro desse contexto, OLIVEIRA et al. (2012) realizaram um estudo de caso do impacto do descarte de sacolas plásticas (obtidas a partir do Nafta do petróleo) na cidade de Campina Grande, Paraíba. Em tal estudo, apresentam-se alguns dados preocupantes do ano de 2012: cada brasileiro consome, em média, em torno de 20 quilos de sacolas plásticas por ano; de todo o lixo produzido no Brasil, cerca de 10% é de sacolas plásticas. Esses dados descrevem apenas o plástico utilizado em sacolas para transportar alimentos vendidos, ou seja, ainda não se considera a quantidade real de plásticos descartados no Brasil.

O Instituto de Pesquisa Econômica Aplicada (IPEA) publicou, em 2012, o “Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos”. Em tal documento, descrevem-se as características dos resíduos sólidos urbanos gerados (papel, plástico, aço e vidro). Destaca-se, no âmbito desta discussão, que ocorreu um aumento do consumo e do descarte de plásticos, passando de 3,3 para 4,1 kg/ano de plástico consumido *per capita*. No relatório do IPEA, constata-se que a reciclagem de resíduos plásticos está estagnada em torno de 20% de resíduos reciclados. De acordo com SUTHERLAND et al. (2010) apud ESPITIA et al. (2014a), até o ano de 2010, a produção mundial de resinas plásticas tinha aumentado cerca de 25 vezes, enquanto apenas 5% do total de plásticos era de alguma forma reciclado, sendo o resto acumulado sem qualquer controle.

A Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Especiais (ABRELPE) divulgou, no ano de 2012, o “Panorama dos resíduos sólidos no Brasil”, no qual indica dados da quantidade de resíduos plásticos que é descartada de forma indevida. No Brasil, no ano de 2012, foram produzidas 200

toneladas por dia, sendo que 40% desse total foi descartado de forma indevida, ou seja, não reciclada acabando em aterros e lixões. Ainda, segundo o documento, 13,5% do total de resíduos sólidos gerados foi classificado como algum tipo de plástico. Segundo WIHODO e MORARU (2013), a partir de dados do *Environmental Protection Agency – (EPA-E.U.A.)*, cerca de 30% dos 13 milhões de toneladas de embalagens descartadas no ano de 2010 nos Estados Unidos possuíam algum componente plástico.

Neste contexto, as indústrias de embalagens e alimentos vêm unindo esforços para produzir embalagens a partir de materiais que possuam características biodegradáveis, que sejam de fonte renováveis, que tenham baixo custo e que apresentem propriedades físico-químicas comparáveis às daquelas derivadas de materiais petroquímicos (WIHODO et al., 2013). A Associação Brasileira de Embalagem (ABRE) já apresenta inovações, como embalagens oxibiodegradáveis, nas quais um aditivo é adicionado de modo atenuar o tempo de degradação de polímeros sintéticos; e embalagens ativas, que possuem a função de preservar alimentos perecíveis como pães, biscoitos, queijos e carnes.

Nessa tendência mundial de produzir embalagens menos nocivas ao meio ambiente quando descartadas, um dos enfoques vem sendo a pesquisa e o desenvolvimento de novas matérias-primas, a partir de materiais que protejam e aumentem a vida de prateleira dos alimentos e que sejam biodegradáveis e de fontes renováveis (DIAS et al., 2010; BOURBON et al., 2011; ZAHEDI et al., 2011).

## **2.2 - Biopolímeros e polímeros biodegradáveis**

De posse da problemática apresentada, nos últimos anos uma alternativa encontrada vem sendo a utilização de polímeros de ocorrência natural, devido ao alto grau de biodegradabilidade e por serem renováveis. Biopolímeros ou polímeros naturais, segundo ARORA e PADUA (2010), podem ser proteínas

ou polissacarídeos de animais, vegetais (amido, celulose, proteínas), microbianas ou polímeros sintetizados quimicamente a partir de monômeros naturais.

Paralelamente, a utilização de polímeros sintéticos com propriedades biodegradáveis (SIRACUSA et al., 2008), ou seja, que se degradam por ação de micro-organismos ou reações abióticas (hidrólise ou oxidação) também vem sendo estudada para a fabricação de embalagens biodegradáveis. Essa classe de polímeros vem sendo aplicada desde a fabricação de embalagens até a utilização em fins biomédicos (suturas, cápsulas de liberação e pinos em ossos, como exemplos) (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006). Os polímeros mais utilizados são os poliésteres alifáticos, por possuírem cadeias carbônicas hidrolisáveis (WOODRUFF e HUTMATCHER, 2010). Dentre eles, podemos citar o poli(ácido lático), o poli(ácido glicólico) e a poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Entretanto, a fabricação de embalagens a partir de tais matérias-primas ainda não foi efetivada devido às limitações nas suas propriedades físicas (mecânicas, térmicas e de barreira ao vapor de água) se comparadas com os polímeros derivados do petróleo (NUSSINOVITCH, 2009).

### **2.3 - Pectina**

A pectina (PEC) é um polissacarídeo composto basicamente pelo D1-4-ácido galacturônico naturalmente encontrado na parede celular de vegetais (ESPITIA et al., 2014a) e que vem sendo reportado como matéria-prima para a fabricação de filmes comestíveis (ALVES et al., 2011). A PEC forma filmes coesos e transparentes (ESPITIA et al., 2014b) e é reconhecida como segura para o consumo humano (GRAS – *generally recognized as safe*) pela FDA (*Food and Drug Administration – USA*) (FDA, 2012). Embora a PEC esteja presente em quase todos os tecidos vegetais, sua extração industrial é feita principalmente de

bagaço de maçã e cascas de frutas cítricas (ESPITIA et al., 2014a; WILLATS et al., 2006).

WILLATS et al. (2006) e ESPITIA et al. (2014a) discutem um novo conceito relacionado à estrutura do polissacarídeo PEC. Primeiramente, a PEC é constituída por 65% de unidade monoméricas de D-alfa-1,4-ácido galacturônico (Figura 2.1a). Entretanto, existem outros compostos na estrutura complexa da PEC, como a forma esterificada ilustrada na Figura 2.1b. WILLATS et al. (2006) e YADAV et al. (2009) reportaram uma estrutura para PEC, que, além do composto majoritário D-alfa-1,4-ácido galacturônico, apresenta duas regiões *smooth* e *hairy*, onde se localizam os açúcares neutros como galactose, glicose, ramnose, arabinose e xilose (Figura 2.2)

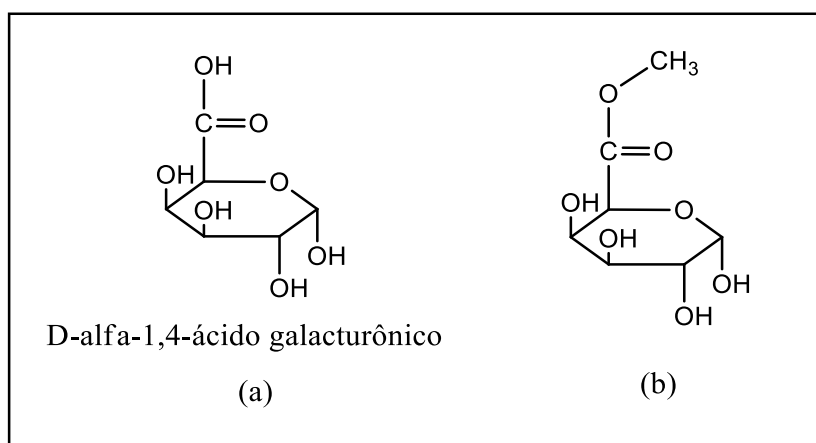


FIGURA 2.1: Estrutura do ácido pécico (D-alfa-ácido galacturônico) (a), sua forma esterificada (b).

As pectinas, segundo COELHO (2008), fazem parte de um grupo de substâncias que estão intimamente relacionadas, as substâncias pécicas (ácido pécico, ácido pectínico e protopectina). Os ácidos pécicos e pectínico diferem com relação à esterificação de alguns grupos carboxílicos (Figura 2.1). A protopectina é a combinação (através de ligações covalentes) da PEC, celulose e hemicelulose, sendo estes componentes da parede celular dos vegetais. A PEC

localiza-se em lamelas e espaços intercelulares dos tecidos vegetais (Figura 2.3), sendo mais abundante em tecidos vegetais jovens, como frutas (COELHO, 2008).

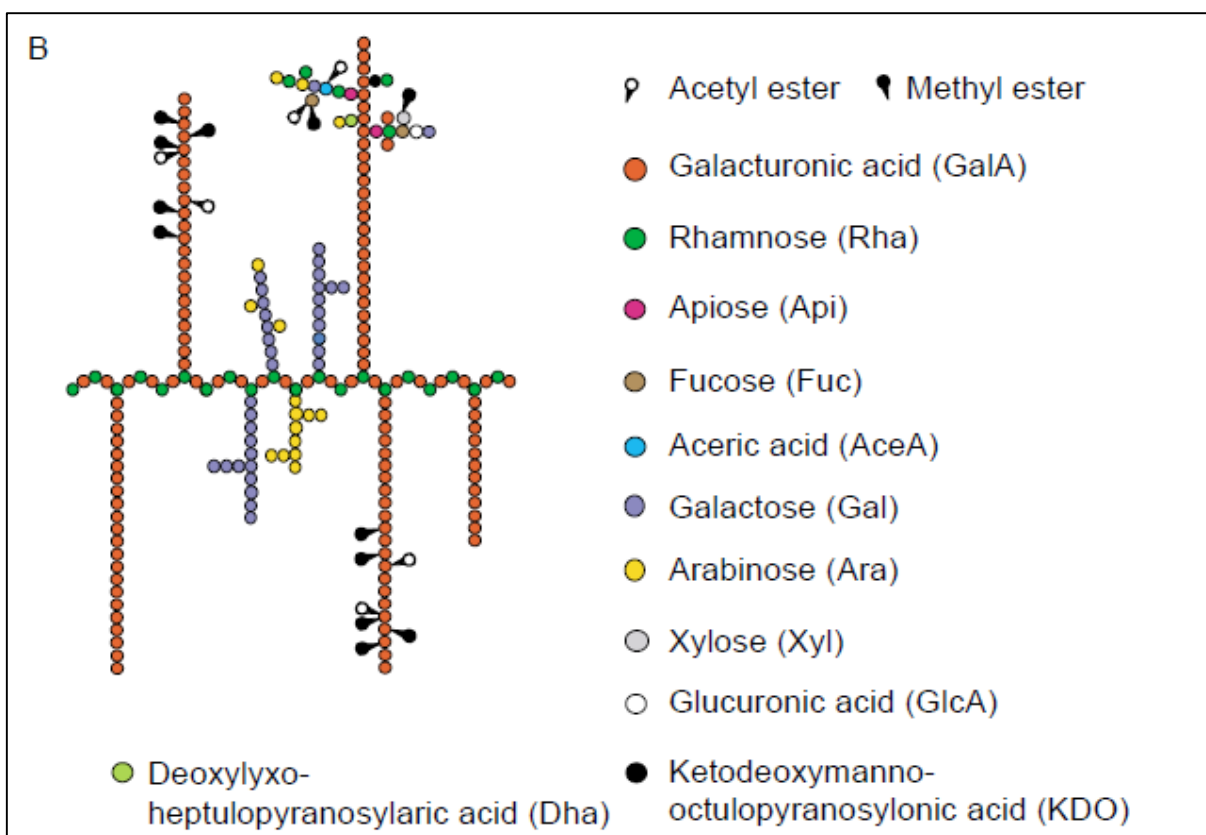


FIGURA 2.2: Estrutura da pectina (adaptada de WILLATS et al., 2006)

Segundo MOREIRA et al. (2013), a PEC possui diferenças relacionadas ao grau de metil-esterificação (GM), classificando-a em PEC de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metil-esterificação. O GM é variado, de forma geral, do alto grau para o baixo GM, através de vias enzimáticas (vegetais e fúngicas) ou por hidrólise alcalina (WILLATS et al., 2006). Este último tratamento permite uma distribuição mais homogênea dos grupos metil-éster na cadeia polimérica da PEC.

O GM pode, em alguns casos, modificar as propriedades físicas da PEC, como o processo de gelificação. Vários fatores podem influenciar a gelificação da PEC, como a temperatura, o pH, o GM e a presença de outros compostos como açúcares e íons metálicos, como o cálcio (WILLATS et al., 2006). PEC com GM maior que 50% (PA) quando em soluções de pH baixo,

gelificam-se. Em contra partida, a PB, gelifica-se apenas quando adicionada à soluções eletrolíticas cujos cátions possam interagir com a parte aniônica dos grupos carboxílicos laterais da PB (ESPITIA et al., 2014 a).

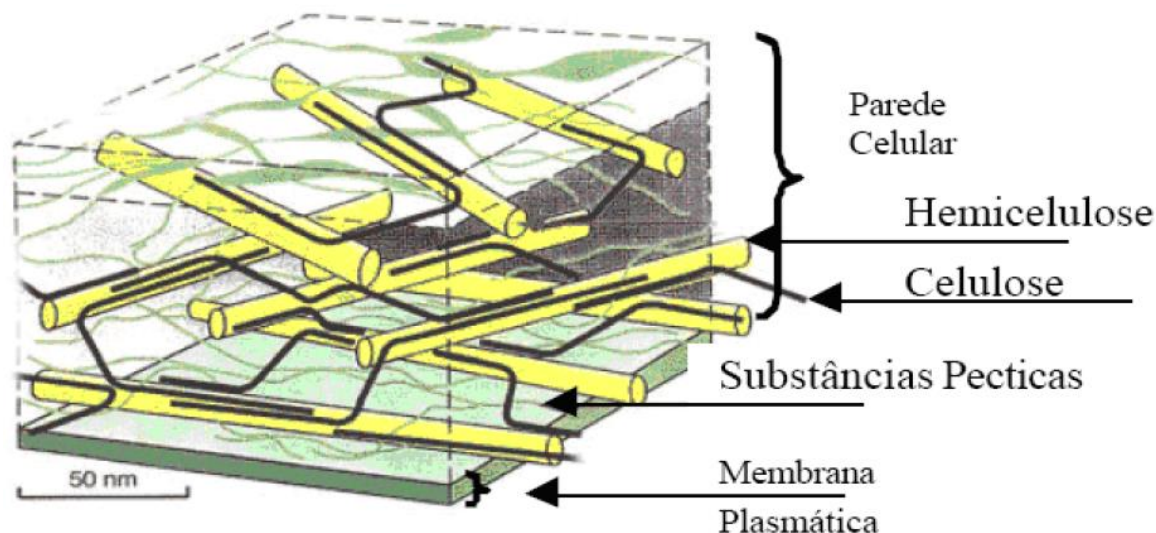


FIGURA 2.3: Estrutura da parede celular das plantas (COELHO, 2008)

A literatura recente apresenta diversos trabalhos relacionados à utilização da PEC na fabricação de filmes (PÉREZ et al., 2013), seja na forma de compósitos ou de nanocompósitos. ALVES et al. (2011) estudaram as propriedades de barreira de filmes compósitos de alga carragena e PEC. MOREIRA et al. (2012) caracterizaram compósitos de PEC e amido quanto a interferência da razão amido:PEC, do GM e da quantidade de glicerol nos atributos mecânicos de tensão máxima (TM), alongação na ruptura (ER) e módulo elástico. O estudo demonstrou que a razão amido:PEC interferiu de maneira significativa na TM e módulo elástico, enquanto o aumento no glicerol resultou em maiores valores de ER. YU et al. (2014) reportou melhorias nas propriedades de barreira e nos atributos mecânicos de tensão máxima e alongação na ruptura, quando nanoargilas de montmorilonita (MMT) foram adicionadas ao compósito de PEC-carboximetil celulose. MOURA et al. (2014) produziram filmes de pectina com adição de óleo essencial de canela, reportando nos dois trabalhos, incrementos mecânicos dos filmes com menores tamanhos de partículas. Ainda



OTONI et al. (2014a) reportou atividade antimicrobiana em filmes de pectina e nanoemulsão de carvacrol.

## 2.4 - Quitosana (QS)

A QS é um polímero biocompatível, biodegradável, renovável e atóxico. É um importante polissacarídeo derivado da quitina, sendo o segundo polímero natural mais abundante, depois apenas da celulose (SHUKLA et al., 2013). A QS é um polissacarídeo linear constituído de  $\beta$ -(1-4)-2-amino-2-desóxi-D-glicose (Figura 2.4), obtido da desacetilação da quitina, sendo o grau de desacetilação igual ou superior a 65% (ABUGOCH et al., 2011). Pode ser solubilizada em soluções ácidas e forma filmes pela evaporação de solventes. A natureza catiônica da QS permite interações com outros compostos iônicos, levando ao desenvolvimento de novos materiais (ANITHA et al., 2014). Sua versatilidade à faz ser aplicada em embalagens, tanto como matriz polimérica para filmes, quanto como nanoestruturas. Apresenta ainda certa atividade antimicrobiana (AIDER, 2010).

ELSABEE e ABDU (2013) apresentam uma revisão na qual discutem o comportamento antimicrobiano da QS. Esta propriedade está relacionada à natureza catiônica e solubilidade em água da QS, que por sua vez é uma função de seu grau de desacetilação. Os grupos  $\text{NH}_2$ , quando protonados, tendem a interagir de forma consistente com os grupos aniônicos das membranas fosfolipídicas presentes nas superfícies de células bacterianas, aumentando a permeabilidade da membrana e eventualmente resultando na ruptura e no extravasamento do material intracelular (AZEREDO, 2013). A neutralidade do pH nas regiões próximas à superfície das células das bactérias induz a precipitação de moléculas de QS e recobrindo assim a superfície das células, impedindo o transporte da célula para o meio externo, levando-a assim à morte (ELSABEE e ABDU, 2013).

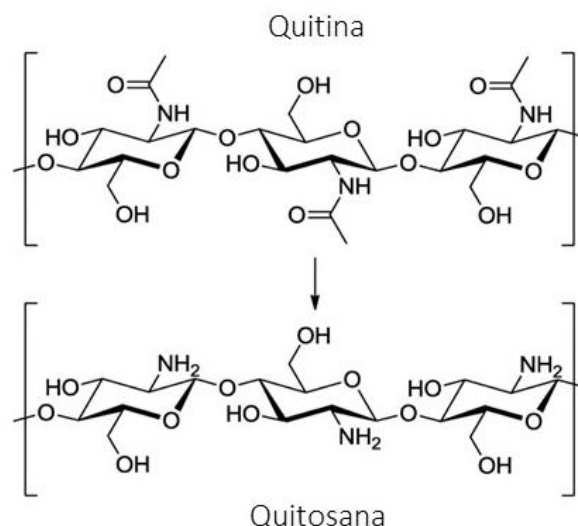


FIGURA 2.4: Estrutura monomérica da quitina e da quitosana.

BROEK et al. (2015) expuseram a aplicação da QS como matriz polimérica de filmes biodegradáveis. A biodegradabilidade, a abundância e as características antimicrobianas tornam a QS aplicável à fabricação de filmes. GOMEZ-ESTACA et al. (2010) utilizaram a QS e gelatina para a fabricação de filmes e avaliaram a atividade antimicrobiana quando óleos essenciais foram adicionados à matriz. BONILLA et al. (2012) fizeram um estudo do efeito da homogeneização de óleos essenciais nas propriedades dos filmes de QS. VALENZUELA et al. (2013) avaliaram as propriedades mecânicas, estruturais e de barreira de filmes compósitos de QS, proteína de quinoa e óleo essencial de girassol, resultando no aumento das propriedades de barreira e na redução na resistência mecânica dos filmes. LECETA et al. (2013) avaliaram as propriedades funcionais de filmes de QS e glicerol, reportando boas propriedades de barreira quando o plastificante foi adicionado.

A QS ainda possui trabalho relacionados à estrutura nanométrica, as quais podem atuar como agentes de reforço em matriz poliméricas ou como partículas carreadoras de fármacos, compostos antioxidantes ou antimicrobianos. ANTONIOU et al. (2015) adicionou nanopartículas de QS (NPQS) à matriz de goma tara (*Cesalpinia spinosa*) resultando em um incremento nas propriedades mecânicas dos filmes. HOSSEINI et al. (2013) descreveu os métodos de preparo

de NPQS para encapsular óleo essencial de orégano, realizando em seguida a caracterização do novo sistema formado.

A literatura entretanto, não apresenta ainda, trabalhos relacionados à adição de NPQS à matriz de pectina e estudo do efeito da adição nas propriedades físico-químicas da pectina, o que incentiva a busca por combinações entre dois polissacarídeos abundantes com características promissoras para aplicação em embalagens.

## **2.5 - Poli( $\epsilon$ -caprolactona)**

Como discutido no item 2.2, a busca por embalagens biodegradáveis não exige que os polímeros sejam, necessariamente, de fontes naturais, ou seja, que sejam biopolímeros. Dentre os sintéticos, existe uma vertente de polímeros que apresentam características biodegradáveis, sendo aplicáveis na fabricação de embalagens. Segundo SIRACUSA et al. (2008), materiais biodegradáveis são todos aqueles que sofrem alguma ação de micro-organismos (fungos, bactérias e algas), gerando CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> ou, ainda, carbono, água e biomassa. No caso dos poliésteres alifáticos, a adequação ao substrato enzimático de micro-organismos os tornam passíveis de degradação, se comparados com polímeros sintéticos, cuja estrutura apresenta anéis aromáticos (FRANCHETTI e MARCONATO, 2006).

Dentro da classe de poliésteres alifáticos, destaca-se um polímero não natural, a poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL). A PCL (Figura 2.5) é um poliéster sintético de cadeia linear, biodegradável, predominantemente hidrofóbico, semicristalino cuja cristalinidade tende a diminuir com o aumento peso molecular (WOODRUFF e HUTMACHER, 2010). É obtida pela polimerização por abertura do anel  $\epsilon$ -caprolactona, possuindo temperatura de transição vítrea próxima de -60°C e temperatura de fusão cristalina próxima de 60 °C (POHLMANN et al., 2013). Apresenta características desejáveis, como biocompatibilidade, que a torna interessante para aplicação em materiais biomédicos, já que pode ser degradada

em água via quebra de ligações por hidrólise de ésteres (KHAN et al., 2011). Características como hidrofobicidade, biodegradabilidade tornam a PCL, além de possuírem produtos de degradação, os quais não são tóxicos ao organismo e podem ser excretados por vias metabólicas normais, sendo assim uma boa alternativa para aplicação em embalagens de alimentos. (CAMPOS et al., 2011).

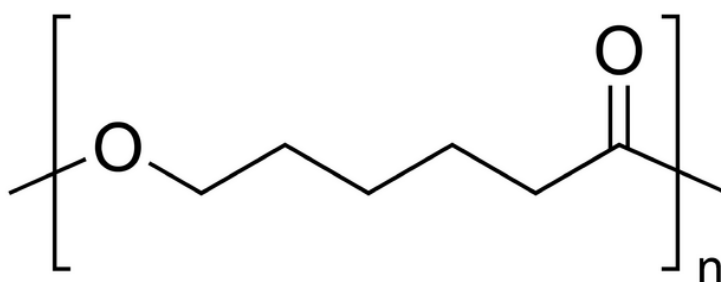


FIGURA 2.5: Estrutura monomérica da poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Outra vertente bem difundida na literatura é a utilização da PCL na fabricação de micro e nanopartículas carreadoras. POHLMANN et al. (2013) apresentaram uma revisão sobre micro e nanopartículas de PCL (NPPCL) que vêm sendo utilizadas para otimização de propriedades farmacêuticas, farmacológicas e cosméticas, uma vez que a degradação mais lenta da PCL, permite uma liberação controlada de fármacos e princípios ativos. WOODRUFF e HUTMATCHER (2010), descreveram os principais processos de obtenção de NPPCL, como a que envolve o deslocamento de solvente ou precipitação de um polímero pré-formado, cuja utilização é simples e permite o encapsulamento de diversos compostos.

No tocante da fabricação de filmes, a PCL é reportada como matriz polimérica ou como um componente de filmes compósitos ou nanocompósitos. KHAN et al. (2011) produziram filmes de metilcelulose (MC) e PCL, reportando uma melhoria nas propriedades mecânicas e de barreira do compósito formado. CAMPOS et al. (2011) produziram biocompósitos a partir de fibras de sisal, amido e PCL, sendo feito um estudo dos efeitos da fibra nas propriedades morfológicas, térmicas e mecânicas das blendas de amido e PCL. GARCÍA et al.

(2014) adicionaram fibras de amêndoas à matriz de PCL, reportando incrementos na resistência mecânica e melhorias das propriedades de barreira quando a razão fibra/PCL aumentava.

## 2.6 - Filmes e revestimentos

Filmes e revestimentos diferem com relação às suas técnicas de produção. Segundo AZEREDO (2003), filmes são pré-formados separadamente do produto, enquanto revestimentos (também conhecidos como coberturas ou recobrimentos) são formadas sobre a própria superfície do alimento, o que pode ser feito por aspensão ou imersão.

Os filmes podem ser obtidos por vários métodos, dentre eles a evaporação do solvente (*casting*), cujo princípio é a deposição da solução filmogênica (polímero e solvente) em um substrato não adesivo e posterior evaporação do solvente. Segundo NUSSINOVITCH (2009), a formação de filmes a partir de polissacarídeos se dá basicamente por interações de Van der Waals e ligações de hidrogênio. A medida que o solvente evapora, formam-se interações intermoleculares entre os segmentos das cadeias de uma molécula e das moléculas vizinhas, e assim, o filme é formado por uma estrutura densa e forte, devido ao entrelaçamento das cadeias poliméricas (MOURA, 2009). Segundo NUSSINOVITCH (2009), quando filmes objetivam à aplicação em embalagens de alimentos, devem apresentar alta eficiência em propriedades como barreira (ao vapor de água e gases) boa resistência mecânica, boa estabilidade térmica, e por fim, processo de obtenção simples.

No âmbito do caráter comestível, MCHUGH (2000) definiu que os filmes comestíveis como camadas finas pré-formadas, feitas com material comestível, que podem ser colocadas entre diferentes componentes dos alimentos. Filmes comestíveis, conforme SHIT e SHAH (2014), podem ser consumidos sem restrições junto com o alimento, diferenciando-os dos polímeros sintéticos, cujo descarte é sempre eminente.

O desenvolvimento de novas embalagens, como filmes e revestimentos, a partir de biopolímeros vem amenizando o efeito do descarte das embalagens plásticas no ambiente. Nas últimas décadas, várias revisões discutem a produção de novas embalagens a partir de biopolímeros: ZHANG e MITTAL (2010), CERQUEIRA et al (2011), GÓMEZ-GUILLÉN et al. (2011), SONG et al. (2011), WIHODO e MORARU (2013), SHIT e SHAH (2014), SHI e DUMONT (2014), cujo o enfoque é voltado para matérias-primas para embalagens que apresentem características biodegradáveis e sejam de fontes renováveis.

Polissacarídeo como os amidos de milho e de mandioca, na forma de filmes, foram utilizados por LAGO-VANZELA et al. (2013) para recobrir pedaços de abóbora desidratada, com o intuito de avaliar a retenção de carotenoides proporcionada pelo filme.

Filmes produzidos a partir de polipeptídios também vêm sendo investigados, como no trabalho de GOMÉZ-ESTACA et al. (2014), no qual proteínas extraídas de músculos do camarão demonstraram potencial para a produção de filmes e revestimentos. A combinação de dois biopolímeros também já foi reportada na literatura como uma forma de produzir filmes. AL-HASSAN e NORZIAH (2012) caracterizaram filmes obtidos a partir de compósitos de gelatina de peixe e amido de sagu.

A hidroxipropil metilcelulose (HPMC) e a carboximetil celulose (CMC), polissacarídeos derivados da celulose, atóxicos e solúveis em água, permitem a formação de filmes flexíveis, transparentes e resistentes e representam uma boa opção para filmes e revestimentos (OSORIO et al., 2011; AKHTAR et al., 2012; JIMÉNEZ et al., 2012). O alginato é um polissacarídeo obtido a partir de algas marinhas, cujo uso vem sendo estudados em diversas áreas, com na produção de filmes antibacterianos. (BERNAVIDES et al., 2012; DE'NOBILI et al., 2013; SIRVIÖ et al., 2014).

Aliado ainda às características biodegradáveis e renováveis dos filmes, SUNG et al. (2013) e GYAWALI et al. (2014) apresentam revisões relacionadas à adição de compostos antimicrobianos (naturais ou sintéticos) nos filmes. A adição de compostos às matrizes de filmes já vem sendo feita, também para filmes produzidos a partir de polímeros sintéticos. KOURWEL et al. (2011), em uma revisão, apresentam um vasto número de trabalhos relacionados à produção de filmes (neste caso a partir de polímeros sintéticos, como o polietileno de baixa densidade) contendo óleos essenciais, cujas atividades antimicrobianas foram verificadas. Dessa forma, a função passiva da embalagem de proteger o alimento do meio externo é ampliada por um conceito de embalagem ativa, que atua nos alimentos evitando que conservantes sejam adicionados a eles (KRASNIEWSKA e GNIEWOSZ, 2012; APPENDINI e HOTCHKISS, 2012). SARTORI e MENEGALLI (2014), no âmbito de embalagens ativas, discutem a adição de agentes antioxidantes aos filmes comestíveis, agregando qualidade e preservação prolongada aos alimentos.

Outro desafio, nos últimos anos, vem sendo adicionar cor, sabor e propriedades nutritivas às embalagens (MCHUGH et al., 2000; ROJAS-GRAÜ et al., 2007; SOTHORNVIT et al., 2007; TONG et al., 2008; WANG et al., 2010; AZEREDO et al., 2012; LOREVICE et al., 2012; LOREVICE et al., 2014; OTONI et al., 2014a; ESPITIA et al., 2014b). Além de adicionarem propriedades sensoriais aos filmes, as polpas reduzem perdas e favorecem economicamente o setor produtivo, uma vez que os resíduos de processamento dos alimentos são utilizados. O maior desafio é alcançar, com novas embalagens fabricadas com compósitos, desempenho físico-químico comparáveis ao de materiais já disponibilizados pela indústria.

## **2.7 - Nanotecnologia e Nanocompósitos**

Nanotecnologia é a habilidade de manipular e trabalhar na escala de 1-100 nm, para criar, caracterizar e utilizar materiais e sistemas com novas

propriedades resultantes dessas nanoestruturas (AZEREDO, 2009). Nanocompósitos, segundo LAGARON e LOPEZ-RUBIO, (2011), são têm uma das fases necessariamente nanoestruturada. A manipulação dos tipos de nanoestruturas e sua relação de afinidade com a matriz polimérica permite obter nanocompósitos com propriedades físico-químicas melhores (SANCHEZ-GARCIA et al., 2010).

A utilização de polímeros biodegradáveis como matéria-prima para embalagens, esbarra em alguns fatores: propriedades físicas (mecânicas, térmicas, hidrofobicidade, alta permeabilidade ao vapor de água) insatisfatórias se comparadas às dos polímeros derivados do petróleo. A hidrofobicidade e a baixa propriedade de barreira ao vapor de água dos polissacarídeos se devem à alta solubilidade em água. Isso dificulta a aplicação em embalagens, uma vez que boa barreira ao vapor de água e gás evita perda ou ganho de umidade do alimento, prolongando a vida útil do mesmo (FALGUERA et al. 2011; GHASEMLOU et al. 2011). De posse disso, a adição de nanoestruturas vêm sendo uma das maneiras encontradas para driblar as baixas propriedades que os filmes baseados em biopolímeros apresentam quando comparados aos polímeros sintéticos (SUNG et al., 2013).

A adição de nanoestruturas tem se mostrado uma maneira de melhorar as propriedades de barreira e mecânicas dos filmes, produzindo assim, nanocompósitos com propriedades muito melhores que os filmes apenas com um polissacarídeo (PERALTA-VIDEA et al., 2011). No trabalho de KANMANI e RHIM (2014), NPS de prata, quando adicionadas a filmes de gelatina, aumentaram as propriedades de barreira dos filmes, além de adicionarem propriedades antimicrobianas a eles. A atividade antimicrobiana de NPS de prata também foi reportada em filmes à base de HPMC por MOURA et al. (2012). Ainda, outros trabalhos, desenvolvidos por nosso grupo demonstraram que a produção de nanocompósitos baseados em polímeros naturais é uma alternativa promissora para a fabricação de embalagens. MOURA et al. (2009) adicionaram



nanopartículas de quitosana (NPQS), sintetizadas pelo método de CALVO et al. (1997), à matriz de HPMC e promoveram uma melhoria das propriedades mecânicas e de barreira. ANTONIOU et al. (2015) e HOSSEINI et al. (2015) adicionaram NPQS às matrizes de goma tara e gelatina de peixe, respectivamente. Tais adições incrementaram as propriedades mecânicas e de barreira dos filmes. A adição de microfibras de celulose também aumentou as propriedades mecânicas e de barreiras dos filmes que continham apenas HPMC. (MOURA et al., 2011a).

A adição de óleos essenciais (OE), por exemplo, incrementaram a barreira ao vapor de água dos filmes (BONILLA et al., 2012; MA et al., 2012; PEREDA et al., 2012; MATSAKIDOU et al., 2013; VALENZUELA et al., 2013). Contudo, os OE podem atuar como plastificantes, diminuindo a resistência à tração e aumentando a elongação na ruptura (AHMAD et al., 2012; TONGNUANCHAN et al., 2013). KAVOOSI et al. (2013) reportaram um decréscimo na resistência à tração e um aumento na elongação na ruptura quando carvacrol foi adicionado à matriz de gelatina bovina. De maneira divergente, a literatura apresenta que a utilização de nanoemulsões (NE) aplicadas a matrizes poliméricas proteicas (BILBAO-SÁNZ et al., 2010), metilcelulósicas (OTONI et al., 2014b) e pécticas (MOURA et al. 2014) pode diminuir esse feito. No trabalho de OTONI et al. (2014a), a adição de NE de cinamaldeído à matriz filmogênica de pectina incrementou as propriedades antimicrobianas (NE com gotículas menores foram mais eficazes no efeito bactericida), sem alterar significativamente as propriedades mecânicas e de barreira à umidade.

Diante do exposto até aqui, o desenvolvimento de novos materiais baseados em polímeros biodegradáveis, vem sendo uma forma de driblar a superdependência dos produtos derivados do petróleo para a fabricação de embalagens. Contudo, tais biopolímeros ainda não apresentam características satisfatórias com relação às propriedades hidrofílicas/hidrofóbicas, mecânicas e de barreira ao vapor de água. Uma alternativa encontrada é a adição de nanoestruturas como agente de reforço. A revisão de trabalhos demonstra a vasta

aplicação de nanopartículas de quitosana em matrizes poliméricas, mas é carente em trabalhos relacionados a matrizes de pectina. Outra carência se dá na aplicação de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona), cuja vasta aplicação como carreadoras de fármacos ainda não foi aplicada em matrizes polissacarídicas, para atuar como agentes de reforço, para melhoria das propriedades mecânicas.

## CAPÍTULO III

### 3 - Objetivos

O objetivo geral deste trabalho foi estudar a preparação e propriedades de filmes nanocompósitos produzidos a partir de polímeros biodegradáveis e de fonte renovável com nanopartículas de polímero renovável (quitosana) e não renovável (poli( $\epsilon$ -caprolactona)), visando aplicação em embalagens. Deste objetivo geral, foram determinados os seguintes objetivos específicos:

- Sintetizar nanopartículas de quitosana através do método de gelatinização ionotrópica;
- Sintetizar nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) através do método de nanoprecipitação;
- Caracterizar as nanoestruturas segundo a distribuição dos tamanhos médios das suspensões coloidais de nanopartículas, potencial zeta e morfologia por MEV;
- Desenvolver e padronizar a preparação de nanocompósitos: pectina e nanopartículas de quitosana; pectina e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).
- Caracterizar os filmes nanocompósitos quanto às suas propriedades: espessura; espectroscopia no infravermelho (FT-IR); morfologia de fratura criogênica; propriedades mecânicas (tensão máxima, alongação na ruptura), térmicas (análise termogravimétrica e calorimetria diferencial exploratória) e de barreira ao vapor de água.

## CAPÍTULO IV

### 4 - Materiais e Métodos

#### 4.1 - Materiais

A quitosana (com massa molar de  $71.300 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de desacetilação 94%) utilizada foi fornecida pela Polymar (Fortaleza - Brasil). O ácido acético e o tripolifosfato de sódio (estrutura química apresentada na Figura 4.1), a acetona (propanona) e o tensoativo Tween 80 (polioxietileno 20 sorbitol monoleato) foram obtidos pela Sigma-Aldrich Ltda (São Paulo, Brasil). O polímero poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) CAPA™ 6500 com massa molar média de  $50.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  foi fornecido pela Perstop Winnin Formulas, Neptunigatan – Malmö, Sweden). As pectinas PA (GENUSET-Z) (com massa molar média de  $130.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de metoxilação de 74%) e PB (USPB) (com massa molar média de  $170.000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  e grau de metoxilação de 8,4 %) oriundas de cascas de frutas cítricas, foram obtidas da empresa CP Kelco (Limeira, Brasil).

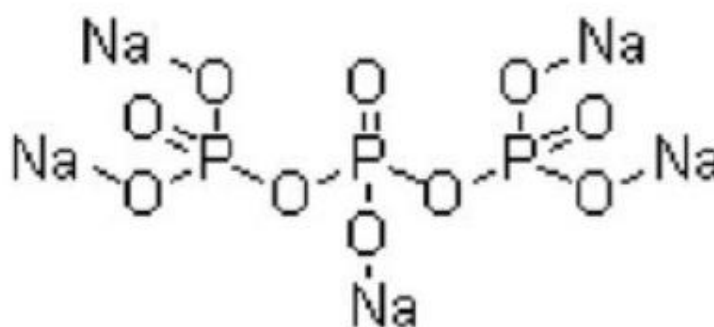


FIGURA 4. 1: Estrutura do tripolifosfato de sódio(adaptada de MOURA et al., 2009)

## **4.2 - Métodos**

### **4.2.1 - Síntese das nanopartículas**

#### **4.2.1.1 - Síntese das nanopartículas de quitosana**

De acordo com o método reportado detalhadamente por CALVO et al. (1997), as nanopartículas de quitosana (NPQS) foram sintetizadas a partir de gelatinização ionotrópica com tripolifosfato de sódio (TPP) (VIMAL et al., 2012; VIMAL et al., 2013). Foi feita uma síntese, já reportada em trabalhos do grupo (LOREVICE et al., 2014), com concentração de QS (de  $0,85 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ). Na primeira etapa, a QS foi solubilizada, à temperatura ambiente, em solução de ácido acético, sob agitação magnética (FISATOM 753A - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda) a 500 rpm por 12 horas. Na segunda etapa, 28 mL de solução de TPP (de  $0,11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ ) foram adicionados aos  $70 \pm 1 \text{ mL}$  das soluções de QS. A adição foi feita sob agitação de 2500 rpm, utilizando um agitador mecânico (FISATOM 713 - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda). A taxa de adição da solução de TPP foi de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

#### **4.2.1.2 - Síntese das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona)**

As nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) foram sintetizadas por nanoprecipitação da PCL, a partir do método utilizado por KÜLKAMP et al. (2009), patenteado por FESSI et al. (1989) e cita do por SCHAFFAZICK et al. (2003). Para isto, uma fase orgânica contendo PCL,  $100 \pm 0,01 \text{ mg}$  foi solubilizada em  $26,7 \pm 0,1 \text{ mL}$  de acetona, e esta fase foi adicionada à fase aquosa contendo  $76 \pm 0,1 \mu\text{L}$  do tensoativo Tween 80 (Oxiten) em  $54 \pm 0,1 \text{ mL}$  de água deionizada, sob agitação magnética de 500 rpm (FISATOM 753A - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda). A taxa de adição da fase orgânica foi de  $2,67 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Em seguida, o solvente orgânico foi evaporado a baixa pressão em um rota-evaporador, durante 20 min, à temperatura de  $35 \text{ }^\circ\text{C}$ . Com a evaporação total da acetona, ao volume foi adicionada água de forma a completar

um volume pré-estipulado de  $100 \pm 1$  mL de solução para maior estabilidade da suspensão de NPS.

#### **4.2.1.3 - Determinação do tamanho médio e potencial zeta das nanopartículas**

O tamanho médio e o potencial zeta das NPS foram determinados em aparelho Zetasizer Nano ZS (Malvern Instruments Inc., Irvine, Calif., E.U.A.), o qual utiliza o princípio da difração do raio laser. Para as medidas de tamanho médio, três gotas de cada suspensão de NPS foram diluídas em 3 mL de água, e as medidas foram realizadas em triplicata a 25 °C.

#### **4.2.1.4 - Caracterização química: FT-IR**

Para as análises de FTI-R foi utilizado um equipamento Paragon 1000 Perkin-Elmer Spectrum (Perkin-Elmer Life and Analytical Science, Inc., Waltham, MA E.U.A.). As amostras foram preparadas, primeiramente, liofilizando as suspensões de NPS, em seguida  $1 \pm 0,1$  mg de amostra foi macerada com  $100 \pm 0,1$  mg de brometo de potássio (KBr). A mistura foi prensada em forma de pastilha para as análises, que foram feitas com variação no número de onda de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2.0  $\text{cm}^{-1}$  e 128 scans.

#### **4.2.1.5 - Caracterização Morfológica: MEV**

As análises foram realizadas em microscópios eletrônicos de varredura Carl Zeiss (Alemanha) modelo Supra 35-VP e Philips XL 30 FEG. Para as análises das NPS de QS e NPS de PCL, foram preparadas as amostras diluindo as suspensões coloidais das NPS e estas depositadas em placa de silício e fixadas em *stubs* com fita carbono, de modo a estudar a melhor metodologia de

visualização das NPS. Após o tempo de secagem, as amostras foram recobertas com ouro (Denton Vacuum Inc., Moorestown, NJ, E.U.A.) por 45 s em 20 mA.

## 4.2.2 - Síntese e caracterização dos nanocompósitos

Para posteriores análises dos efeitos da adição de nanoestruturas à matriz de pectina, primeiramente, produziu-se filmes de pectina (PA e PB) solubilizados em água, denominados filmes controles.

### 4.2.2.1 - Soluções de filmes controle de pectina

Soluções controle de PA ou PB foram preparadas dissolvendo-se  $3,00 \pm 0,01$  g de pectina em  $97 \pm 1$  mL de água deionizada, sob agitação mecânica de 1500 rpm por 12 horas. Em seguida, tais soluções foram acondicionadas em dessecador para retirada de possíveis bolhas e microbolhas da solução filmogênica. As quantidades de pectina utilizadas para os filmes controles estão organizadas na Tabela 5.3.

TABELA 4. 1: Formulações dos filmes controles de pectina.

<b>Tipo de Pectina</b>	<b>Abreviação o filme controle</b>	<b>Concentração de pectina (m/V)</b>
Alto grau de metoxilação	PA	3%
Baixo grau de metoxilação	PB	3%

### 4.2.2.2 - Preparo das soluções filmogênicas pectina e nanopartículas de quitosana

Soluções filmogênicas de PEC/NPQS foram preparadas de forma a obter soluções 3% (m/V). Assim,  $3,00 \pm 0,01$  g de pectina (PA ou PB) foram

adicionados a  $97,0 \pm 1$  mL de suspensão de NPQS e mantidas sob agitação mecânica de 1000 rpm (FISATOM 713 - Fisatom Equipamentos Científicos Ltda) por 12 horas, para total homogeneização. Em seguida, a solução foi mantida em dessecador sob vácuo por 4 horas para eliminação de bolhas e microbolhas.

#### **4.2.2.3 - Preparo das soluções filmogênicas de pectina e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona)**

As soluções filmogênicas de PEC/NPPCL foram obtidas em duas etapas: (1) em  $94 \pm 1$  mL de água, foram solubilizados  $6,00 \pm 0,01$  g de pectina (PA ou PB) sob agitação mecânica de 1000 rpm por 12 horas, obtendo assim, uma solução com 6% (m/V) de pectina; (2) à solução de pectina foram adicionados, de forma controlada ( $2,67\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ), 100 mL de suspensão de NPPCL sob agitação mecânica de 500 rpm até a homogeneização total da solução, resultando em uma solução com 3% (m/V). Em seguida, a solução foi acondicionada em dessecador sob vácuo, por 4 horas, para retirada de possíveis bolhas e microbolhas.

#### **4.2.2.4 - Conformação dos filmes nanocompósitos**

Os filmes foram obtidos por método de secagem por *casting* em substrato de poliéster (Mylar, Dupont, Hopewell, VA, EUA) a temperatura ambiente por 24 horas. As soluções filmogênicas foram depositadas no substrato, padronizando-se 50g de solução para cada filme produzido. Com o auxílio de uma régua reguladora de espessura úmida (padronizado em 200  $\mu\text{m}$ ) a solução foi espalhada em toda a superfície do substrato de poliéster, com área retangular (21,0 cm x 27,0cm) de 560  $\text{cm}^2$ .



#### **4.2.2.5 - Espessura dos filmes**

As medidas das espessuras dos filmes foram realizadas utilizando um micrômetro digital (Mitutoyo Manufacturing, Japão) em 5 diferentes pontos ao redor dos filmes. Os valores obtidos foram utilizados para calcular as propriedades mecânicas e os valores de permeabilidade ao vapor de água.

#### **4.2.2.6 - Composição química: análises de FT-IR**

Para as análises de FTI-R foi utilizado um equipamento Paragon 1000 Perkin-Elmer Spectrum (Perkin-Elmer Life and Analytical Science, Inc., Waltham, MA E.U.A.) com variação do número de onda de 4000 até 400  $\text{cm}^{-1}$ , com resolução de 2.0  $\text{cm}^{-1}$  e 128 scans. As amostras foram preparadas triturando-se cerca de  $1 \pm 0,1$  mg de massa dos filmes, e macerando-as com  $100 \pm 1$  mg de brometo de potássio (KBr). A mistura foi prensada em forma de pastilha para as análises.

#### **4.2.2.7 - Análises Térmicas**

##### **4.2.2.7.1 - Análise termogravimétrica**

As análises foram realizadas no aparelho TGA Q-500 (TA Instruments, Inc, NC, E.U.A ). Colocaram-se de 6-7 mg da amostra em cadinho de platina. A programação de rampa de aquecimento foi de 30 até 700  $^{\circ}\text{C}$ , com razão de aquecimento de 10  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  para cada amostra. A vazão de nitrogênio foi mantida em 60  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  para a balança, enquanto 50  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$  de ar sintético foram utilizados para a amostra.

#### **4.2.2.7.2 - Calorimetria diferencial exploratória (DSC)**

Todas as medidas de DSC foram realizadas em um equipamento de DSC Q100 (TA Instruments, Inc, NC, E.U.A). Os filmes foram cortados em formatos circulares ( $5 \pm 1$  mm de diâmetro) e condicionados em dessecadores a 50 % de umidade relativa (UR). Pesaram-se cerca de 5 mg de filme em porta-amostra de alumínio, os quais foram selados e alocados no equipamento. A programação utilizada para todas as análises foi: rampa de aquecimento de -80 até 210 °C; razão de 10 °C·min<sup>-1</sup> sob atmosfera de nitrogênio com vazão de 50 mL·min<sup>-1</sup>.

#### **4.2.2.8 - Propriedades mecânicas**

Os atributos mecânicos de tensão máxima (TM) e alongação na ruptura (ER) dos nanocompósitos foram medidos de acordo com a norma ASTM D882-97 (ASTM, 1997): os filmes foram cortados em dimensões retangulares de 100 mm x 15 mm, equilibradas em umidade relativa (UR) de 50%, e avaliados em uma máquina de ensaio de mecânicos (Instron Corp., Canton, MA, E.U.A.). O equipamento operou com cела de 0,01 kN, 50 mm de distância inicial entre as garras e velocidade de tracionamento de 10 mm·min<sup>-1</sup>. A TM foi calculada dividindo a força na ruptura pela área da seção transversal inicial de cada amostra, enquanto a ER foi calculada dividindo-se o comprimento da amostra na ruptura pelo comprimento inicial (50 mm) e multiplicando-se por 100 para obter valores em porcentagem.

#### **4.2.2.9 - Morfologia: MEV de fraturas criogênicas**

Os filmes foram analisados por microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss (modelo Supra 35 - VP, Alemanha). Amostras dos filmes foram alocadas em dessecador por 24 horas (umidade próxima de 0%) e posteriormente fraturadas em nitrogênio líquido. Em seguida, foram fixadas em *stubs* e recobertas

com uma camada de ouro (Denton Vacuum Inc., Moorestown, NJ, E.U.A.) por 45 s em 20 mA.

#### 4.2.2.10 - Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água foi avaliada de acordo com o método gravimétrico modificado, baseado na norma ASTM E96-80 (MCHUGH et al., 1993). Primeiramente, amostras de filmes foram cortadas em círculos com  $65 \pm 1$  mm de diâmetro e alocadas em células de permeabilidade (Figura 4.1), copos de poli(metil-metacrilato), nos quais foram adicionados 6 mL de água deionizada, de forma que os filmes atuassem como uma barreira semipermeável entre ambientes de alta e baixa umidade relativa (controlada com sílica-gel). As massas de cada célula foram monitoradas em balança analítica em intervalos definidos durante 24 horas a  $27 \pm 1$  ° C, de modo a identificar a umidade relativa dos filmes e os valores de WVP ( $\text{g}\cdot\text{mm}\cdot\text{kPa}^{-1}\cdot\text{h}^{-1}\cdot\text{m}^{-2}$ ).



FIGURA 4. 2: Célula para análise da permeabilidade ao vapor de água segundo método modificado por MCHUGH et al. (1993): (a) esquema da célula com o filme; (b) e (c) imagens das células reais utilizadas.

#### 4.2.2.11 - Análise dos Dados

Os dados quantitativos foram submetidos a análise de variância (ANOVA) e os valores médios foram comparados pelo teste de Turkey a 5% de

significância. O software Minitab, versão 14.12.0 (Minitab, Inc., State College, PA, E.U.A.) foi utilizado.

## CAPÍTULO V

### 5 - Resultados e Discussão

#### 5.1 - Caracterização das nanopartículas

##### 5.1.1 - Caracterização das nanopartículas de quitosana

###### 5.1.1.1 - Tamanho Médio e Potencial Zeta

Para aplicação das NPQS nos nanocompósitos PEC/NPQS, primeiramente foi feito um estudo da repetitividade e reprodutibilidade das sínteses quanto ao tamanho médio e potencial zeta, de forma que os nanocompósitos possam ser comparados. A Tabela 5.1 apresenta os valores dos tamanhos médios, do índice de polidispersividade (IPd) e dos valores de potencial zeta de três diferentes sínteses de NPQS.

TABELA 5. 1: Valores do tamanho médio, índice de polidispersividade (IPd) e potencial zeta das nanopartículas de quitosana (NPQS).

Repetição	Tamanho Médio (nm)	IPd	Potencial Zeta (mV)
1	$77,2 \pm 32,4^a$	$0,68 \pm 0,22^a$	$53,1 \pm 1,7^a$
2	$104,3 \pm 39,8^a$	$0,93 \pm 0,11^a$	$43,2 \pm 1,7^b$
3	$102,1 \pm 13,3^a$	$0,70 \pm 0,01^a$	$46,3 \pm 4,9^{ab}$

<sup>ab</sup> indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

Em geral, as sínteses apresentaram tamanho médio de  $94,5 \pm 29,5$  nm. Os tamanhos médios das NPQS nas três repetições são iguais ( $p > 0,05$ ), embora houvessem desvios acima de 30 %. Esses desvios podem ser atribuídos a limitação da técnica em diferenciar a presença de partículas maiores em suspensão e um aglomerado de partículas menores.

O IPd, coeficiente de polidispersividade (valor que varia de 0 a 1), indica a dispersão dos tamanhos na amostra analisada. Um valor abaixo de 0,3 para o IPd, indica suspensões de partículas com tamanhos muito próximos entre si, enquanto valores próximos de 1 indicam uma dispersão pouco homogênea dos tamanhos das NPS. Para o caso das três sínteses os valores de IPd não diferiram entre si ( $p > 0,05$ ), obtendo assim, um valor médio de  $0,774 \pm 0,173$  nm (Figura 5.1). Os valores constantes ( $p > 0,05$ ) de tamanho médio e do IPd em todas as repetições sugerem que tal síntese de NPQS possui caráter repetitivo e reprodutivo.

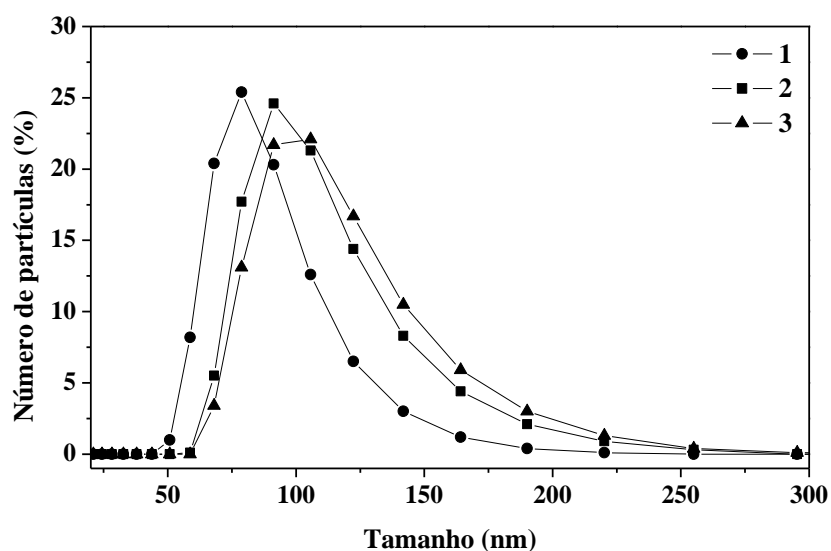


FIGURA 5. 1: Avaliação da reprodutibilidade das sínteses das nanopartículas de quitosana pela distribuição do tamanho médio de três diferentes repetições ( $1 \neq 2 \neq 3$ ) da síntese das nanopartículas de quitosana.

As NPQS foram obtidas pelo método de síntese por indução da gelatinização da solução de QS com TPP. Os grupos catiônicos da QS ( $\text{NH}_3^+$ ), em meio ácido, interagem com os grupos aniônicos fosfato do TPP, promovendo assim a formação das NPQS. A formação das NPQS foi verificada pela característica opalescente da suspensão de NPS.

CALVO et al. (1997) estudaram a dependência da concentração de QS e de TPP na formação e nos tamanhos médios das NPQS, dos quais podemos ressaltar: (1) a formação de NPQS ocorre para concentrações específicas de QS e TPP; (2) o tamanho das NPQS é determinado pela concentração de QS e TPP; (3) quantidades menores de QS e de TPP promoveram a formação de partículas com tamanhos menores.

Em trabalhos já realizados por nosso grupo (MOURA et al., 2009; LOREVICE et al., 2014) foi verificada a mesma dependência no tamanho das NPQS com a concentração de QS. Neste caso manteve-se a concentração de TPP constante. Para a síntese utilizada aqui, uma quantidade específica de QS e de TPP foi utilizada:  $0,85 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de QS e  $0,11 \text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$  de TPP. A quantidade foi baseada nos trabalhos de MOURA et al. (2009) e LOREVICE et al. (2014), cujo tamanho médio das NPS ficou abaixo dos 250 nm. Ainda, em tais estudos, concluiu-se que as NPQS de tamanhos menores implementaram de maneira mais satisfatória as propriedades físico-químicas de filmes à base de polissacarídeos.

O potencial de superfície de partículas, potencial zeta, é uma forma de avaliar a estabilidade das suspensões de NPS. O sinal do potencial zeta das nanoestruturas é determinado pelos grupos que compõem a superfície das NPS. Valores, em módulo, maiores que 20 mV, indicam suspensões estáveis de NPQS (VIMAL et al. 2012). Para o caso de nanocompósitos, é interessante avaliar a estabilidade de uma suspensão de NPS, uma vez que uma dispersão mais homogênea das nanoestruturas na matriz polissacarídica implica numa menor aglomeração das NPS, e conseqüentemente, resulta em incrementos mais significativos nas propriedades físico-química dos nanocompósitos (MOURA et al., 2009; ANTONIOU et al., 2015).

Essa dispersão homogênea das NPS pode ser avaliada pela estabilidade das suspensões, a partir do potencial zeta. As NPQS são formadas por interações eletrostáticas entre grupos amino ( $\text{NH}_3^+$ ) da QS e grupos fosfato ( $\text{POO}^-$ ) do TPP (VIMAL et al., 2013), de forma que haja um potencial de caráter

positivo devido à protonação dos grupos aminos da QS em meio ácido. No caso das NPQS, o potencial aumenta com o aumento do tamanho das NPQS, já que o tamanho está relacionado à quantidade de QS, ou seja, a quantidade de íons  $\text{NH}_3^+$ . Portanto, maiores valores de potencial zeta, indicam uma quantidade maior de íons  $\text{NH}_3^+$  na superfície das NPS. Uma vez que não variaram-se as quantidades de QS e TPP nas sínteses, os valores de potencial zeta para as três repetições devem também mostrar congruência, de forma que a estabilidade das suspensões seja reprodutível em todas as sínteses. Os valores de potencial zeta das NPQS acima de + 20 mV obtidas nesse trabalho (Tabela 5.1) sugerem suspensões estáveis, pois garante que a repulsão eletrostática entre as NPS é suficiente para que evite a aglomeração entre elas e portanto, permita uma maior dispersão das NPS na matriz polimérica. Esses valores estão em consonância com CALVO et al. (1997), MOURA et al.(2009), VIMAL et al. (2012), VIMAL et al. (2013), LOREVICE et al. (2014) e ANTONIOU et al. (2015).

### **5.1.1.2 - Composição química: FT-IR**

As NPQS são formadas por interações eletrostáticas a partir da gelatinização ionotrópica da solução de QS com o contra-íon TPP (CALVO et al., 1997). Dessa forma, foram feitas análises de espectroscopia de infravermelho por transformada de Fourier (FT-IR) para identificar as bandas características da QS, do TPP e das NPQS, e os possíveis deslocamentos de bandas que indiquem interações ( $\text{NH}_3^+$  ----  $^-$  OOP) entre a QS e TPP, respectivamente, sugerindo, assim, a formação de NPS. A Figura 5.2 mostra os espectros da QS, do TPP e NPQS. A partir da Figura 5.2 obteve-se os valores das bandas características da QS, TPP e NPQS, as quais estão identificadas na Tabela 5.2.



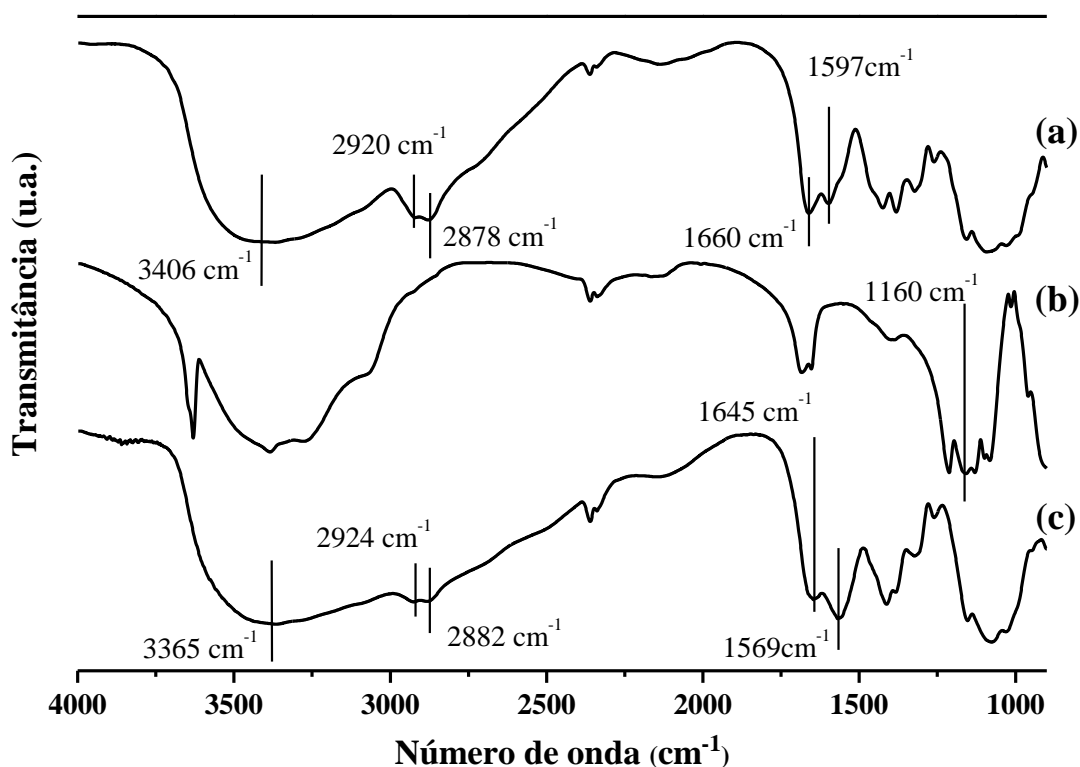


FIGURA 5. 2: Espectro de FT-IR: quitosana (a), tripolifosfato de sódio (b) e nanopartículas de quitosana (c).

A partir da Tabela 5.2, é possível constatar que a QS em pó apresenta picos característicos da sua estrutura:  $3406\text{ cm}^{-1}$ , associado ao estiramento  $\text{NH}_2$  e presença dos grupos hidroxila (OH);  $1660\text{ cm}^{-1}$ , devido ao alongamento  $\text{C}=\text{O}$  do grupo amida I;  $1597\text{ cm}^{-1}$ , relacionado ao estiramento do grupo amida II;  $1083\text{ cm}^{-1}$ , atribuído ao estiramento  $\text{C}-\text{O}$ ; e  $620\text{ cm}^{-1}$ , relacionado aos anéis piranosídicos (Figura 2.4). No espectro da NPQS, é possível observar um pico próximo de  $3365\text{ cm}^{-1}$ , relacionado à interação do tipo ligação de hidrogênio (MOURA et al., 2009); um deslocamento do pico original entre  $1645\text{ cm}^{-1}$  e  $1560\text{ cm}^{-1}$ , que sugere interações entre os grupos  $\text{NH}_3^+$  e os grupos fosfato do TPP; outro deslocamento do pico originalmente entre  $1083\text{ cm}^{-1}$  e  $1037\text{ cm}^{-1}$ , indicando interações do grupo  $\text{C}-\text{O}$  com o TPP; e os picos próximos de  $1213\text{ cm}^{-1}$  e  $1169\text{ cm}^{-1}$  estão relacionados aos estiramentos das ligações  $\text{P}-\text{O}$  e  $\text{P}=\text{O}$  do TPP, respectivamente. (VIMAL et al., 2013), o que corrobora as interações entre a QS e o TPP mencionadas anteriormente.

TABELA 5. 2: Bandas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) da quitosana e das nanopartículas de quitosana.

<b>Bandas QS (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Bandas NPQS (cm<sup>-1</sup>)</b>	<b>Vibração</b>
3406	3365	Hidroxila (OH)
2879	2992	Ligação (C-H)
1660	1645	Amida I (C=O)
1597	1569	Amida II (C-N)
<b>Bandas TPP (cm<sup>-1</sup>)</b>	1213	Ligação (P-O)
	1160	Ligação (P=O)

### 5.1.1.3 - Morfologia das nanopartículas de quitosana

Para a síntese das nanopartículas de quitosana (NPQS), tentou-se obter imagens de microscopia eletrônica de varredura com intuito de identificar a morfologia (forma, diâmetro) das NPQS e uma contagem mais efetiva dos tamanhos das NPS. Imagens foram obtidas para NPQS e estão apresentadas na Figura 5.3. Devido à baixa resolução da técnica de MEV, não foi possível identificar uma população considerável de partículas com tamanhos menores que 300nm. Na Figura 5.3 (a) é possível visualizar partículas dispersas na superfície de silício metálico. Visualmente, há uma população muito baixa de partículas, com tamanho aproximado de 300 nm, possivelmente um aglomerado de NPS. Diminuindo o aumento, Figura 5.3(b), é possível observar pequenos pontos brancos, que são possivelmente partículas com escala nanométrica, mas que devido a limitação da técnica de MEV, não é possível visualizar e determinar sua morfologia. Tal análise pode ser feita para a Figura 5.3(c), na qual pode-se observar pontos que se assemelham a partículas com tamanhos próximos à escala nanométrica, entretanto a resolução não permite identificar, quantificar e analisar a morfologia das NPQS.

No trabalho de MOURA et al. (2009) foram feitas imagens de microscopia eletrônica de transmissão para partículas baseadas na mesma síntese, nas quais é possível identificar estruturas com geometria esférica com tamanhos abaixo de 200 nm. A geometria esférica das NPQS também foi verificada nos trabalhos de VIMAL et al. (2012) e VIMAL et al. (2013), as NPQS foram analisadas por técnica de microscopia eletrônica de varredura por emissão de campo (MEV/FEG), entretanto com resolução inferior as do trabalho de MOURA et al. (2009). Neste trabalho, foi possível identificar populações de partículas (Figura 5.3b) a partir de pontos brancos distribuídos de forma homogênea, contudo não foi possível afirmar que seja uma população de NPQS ou de impurezas presentes na amostra, além de verificar sua morfologia quanto a forma e tamanho. A partir da Figura 5.3c, pode-se sugerir que as regiões mais claras (pontos claros) podem ser partículas com geometria esférica, todavia, não são observações conclusivas.

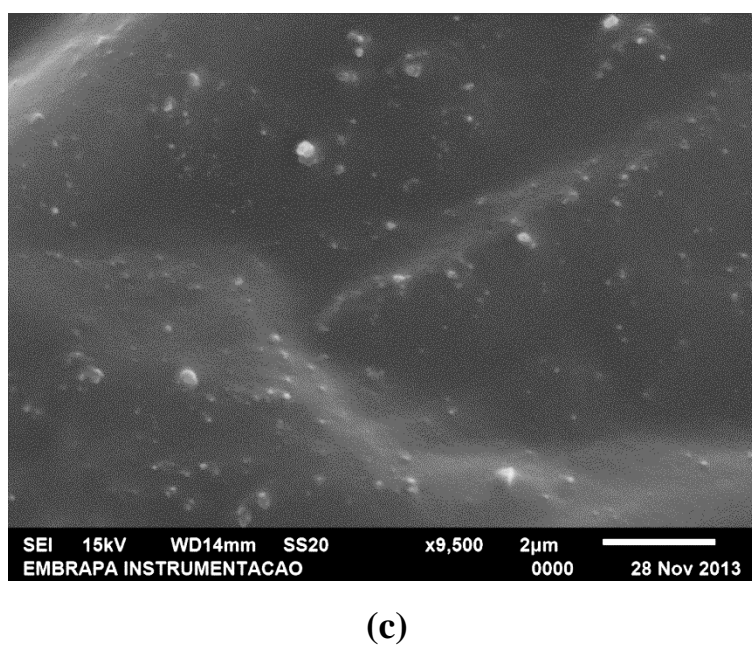
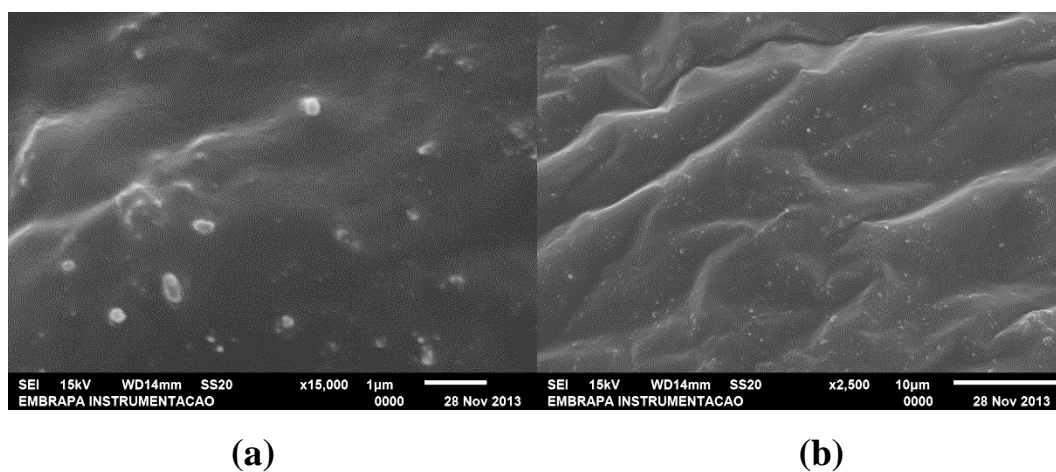


FIGURA 5. 3: MEV das nanopartículas de quitosana (NPQS) (Método de secagem em silício metálico): (a), (b), (c) diferem apenas da região analisadas.

## 5.1.2 - Caracterização das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona)

### 5.1.2.1 - Tamanho Médio e Potencial Zeta

Da mesma forma que para as NPQS, foi avaliada a reprodutibilidade das sínteses. Dessa forma, foram feitas três sínteses e em seguida, avaliado os tamanhos médios, índice de polidispersividade e potencial zeta das NPS. Os valores estão apresentados na Tabela 5.3.

TABELA 5. 3: Valores do tamanho médio, IPd e potencial zeta das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

Repetição	Tamanho médio (nm)	IPd	Potencial Zeta (mV)
1	144,2 $\pm$ 7,3 <sup>b</sup>	0,13 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	-17,8 $\pm$ 1,1 <sup>a</sup>
2	125,8 $\pm$ 6,2 <sup>ab</sup>	0,12 $\pm$ 0,02 <sup>a</sup>	-17,1 $\pm$ 0,5 <sup>a</sup>
3	124,3 $\pm$ 2,4 <sup>a</sup>	0,10 $\pm$ 0,01 <sup>a</sup>	-17,2 $\pm$ 0,5 <sup>a</sup>

<sup>ab</sup> indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

Os valores dos tamanhos médios das NPPCL obtidas nas três sínteses não diferem em mais de 10% do valor médio dos tamanhos das NPPCL que foi de 131,4  $\pm$  8,5 nm si ( $p > 0,05$ ). A diferença entre os valores de tamanho médio sugere que na suspensão de NPS pode haver aglomerados de NPS, os quais não são diferenciados pela técnica de espalhamento dinâmico da luz, sendo considerados com partículas maiores, quando na verdade são aglomerados de partículas menores

Em contrapartida, os valores de IPd mostram que mesmo havendo diferença entre os valores de tamanho, a dispersão dos tamanhos é homogênea para todas as sínteses, uma vez que o valor de IPd é igual para as três sínteses ( $p > 0,05$ ). O valor de IPd obtida para as NPPCL é um valor abaixo de 0,3 o que

indica que a dispersão de tamanho das NPS é monomodal (Figura 5.4) e indicam reprodutibilidade nas sínteses de NPS para a preparação dos nanocompósitos, aos quais serão adicionados as NPS.

Em comparação com as NPQS, a distribuição dos tamanhos foi mais homogênea para as NPPCL, que pode sugerir uma menor aglomeração das partículas na suspensão. Contudo, tanto a suspensão de NPQS, quanto a de NPPCL apresentam valores de IPd satisfatórios, indicando homogeneidade nas sínteses.

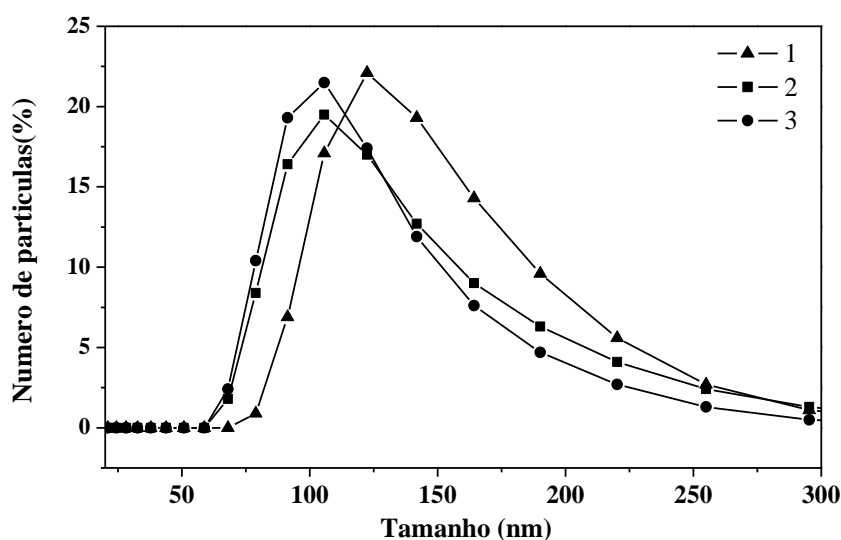


FIGURA 5. 4: Avaliação da reprodutibilidade das sínteses das nanopartículas de quitosana pela distribuição do tamanho médio de três diferentes repetições ( $1 \neq 2 \neq 3$ ) da síntese das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

As NPS poliméricas obtidas por polímeros pré-formados podem ser obtidas por diferentes métodos, dentre eles destaca-se a nanoprecipitação, conhecida também como deslocamento de solvente ou deposição interfacial, a qual foi proposta e patenteada por FESSI et al. (1989) apud SCHAFFAZICK et al. (2003), cuja utilização se mostra interessante para síntese de polímeros biodegradáveis, como a poli( $\epsilon$ -caprolactona). Nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) foram sintetizadas por esse método que consiste na adição

(controlada – gotejamento) de uma fase orgânica (PCL solubilizado em um solvente orgânico miscível em água, neste caso a acetona – propanona), em uma fase aquosa com tensoativos. As NPS são formadas instantaneamente pela rápida difusão do solvente orgânico na fase aquosa. A difusão do solvente no meio aquoso, promove uma agregação do polímero solubilizado, uma vez que este está se difundindo em um meio não-solvente (aquoso). As partículas formadas ficam suspensas devido a atuação do tensoativo que diminui a tensão interfacial polímero/solução aquosa, evitando agregação das partículas. O solvente orgânico após a síntese, é eliminado da suspensão sob pressão reduzida, restando assim uma suspensão aquosa de NPPCL e tensoativo, neste caso Tween 80.

Optou-se por utilizar uma síntese de NPPCL já reportada na literatura, cujas quantidades de PCL, solvente orgânico, tensoativo e volume da fase aquosa já estivessem determinadas, tendo em vista que o objetivo era produzir NPS para inseri-las na matriz polissacarídica e não fazer o estudo da síntese das NPS em si. Sendo assim, KÜLKAMP et al. (2009) propuseram uma síntese de NPPCL obtidas por deslocamento de solvente, cujo tamanho médio das NPS era em torno de 300 nm.

A síntese de KÜLKAMP et al. (2009), entretanto propôs a adição da fase orgânica (composta por acetona e PCL) na fase aquosa sem quantificar a taxa de gotejamento. Dessa forma optou-se por quantificar a taxa de adição, uma vez que se esta deve ser suficientemente rápida, de forma que evite a evaporação do solvente orgânico, e consequente aumento da concentração do polímero na fase orgânica, o que pode influenciar no tamanho das partículas. Na revisão de SOUTO et al. (2012) discute-se que a taxa de adição pode influenciar na formação de NPS obtidas por nanoprecipitação. Isso ocorre pois durante a adição, parte do solvente pode evaporar, aumentando a concentração do polímero na fase orgânica. Esse aumento, diminui as distâncias médias entre os meros do polímero solvatados no solvente. Ao se difundir na solução aquosa, as gotas do solvente carregam uma quantidade maior de polímero (uma vez que parte do solvente

evaporou, concentrando a solução), o que resulta em partículas maiores com menor estabilidade precipitando-as.

Os valores de potencial zeta das NPPCL apresentaram igualdade em todas as sínteses ( $p > 0,05$ ). Valores similares de potencial zeta sugerem mesma estabilidade entre as suspensões de NPS, fato esse importante, tendo em vista que suspensões estáveis, tendem a um fator de aglomeração menor, o que permite uma distribuição mais homogênea das NPS na matriz polissacarídica de pectina, resultando em incrementos mais significativos nas propriedades físico-químicas.

O valor do módulo do potencial zeta para as partículas é importante, uma vez que indica a estabilidade e a agregação da suspensão. A suspensão apresenta uma baixa propensão para agregação quando os valores estão, em módulo, por volta de 20 ou 30 mV, valor que segundo STECANELLA et al. (2013) são suficientes para a repulsão eletrostática entre as NPS, diminuindo assim a precipitação destas. No caso das sínteses obtidas aqui, as NPPCL apresentaram valores (em módulo) próximos de 20 mV, o que indica suspensões com estabilidade moderada, que deve, porém, ser suficiente para a produção e secagem dos nanocompósitos.

Os valores negativos para o potencial de superfície das NPPCL estão relacionados à estrutura química do PCL (Figura 2.5) e do tensoativo utilizado. SCHAFFAZICK et al. (2003) discute que o potencial de superfície é influenciado pelas mudanças na interface da NPS com o meio dispersante, em razão da dissociação ou ionização dos grupos funcionais presentes na superfície das NPS ou da adsorção de espécies iônicas à superfície das partículas. No caso do PCL, um poliéster, cuja carbonila possui uma densidade eletrônica moderada, tende a ter um caráter negativo nesta região. O sinal negativo do potencial zeta sugere que na formação das NPPCL, os grupos carbonila ( $C=O$ ) se orientam para a superfície da NPS apresentando potencial negativo, devido, principalmente, à maior densidade eletrônica ao redor do átomo de oxigênio. Entretanto, o valor baixo (de



20mV) para o potencial zeta indica que esta configuração não é predominante para a superfície das NPPCL sintetizadas aqui. A literatura apresenta outra justificativa para o potencial negativo relacionada à adsorção do tensoativo na superfície da NPS. KÜLKAMP et al. (2009) sugere que o potencial negativo se deve ao revestimento do polissorbato 80 na NPPCL. A região hidrofóbica do polissorbato interage com a superfície da NPS, direcionando a parte hidrofílica para região externa, a qual possui grupos hidroxila (OH) ionizáveis, liberando prótons para a molécula de água e restando assim o ânion oxigênio ( $O^-$ ) negativo, o que justificaria o valor negativo do potencial zeta das NPPCL.

### **5.1.2.2 - Composição química: FT-IR**

Da mesma forma como foi feito para as NPQS, as análises de FT-IR foram realizadas para o PCL, polissorbato 80 (Tween 80) e NPPCL, de modo a identificar possíveis mudanças no espectro, relacionadas às interações entre o PCL e o tensoativo na formação das NPS. Devido à hidrofobicidade do PCL, e a estabilidade da suspensão de NPS (a partir dos potenciais zeta de superfície), sugere-se que o tensoativo Tween 80 atue estabilizando a suspensão, evitando a aglomeração das partículas e a consequente precipitação. Desta forma, uma vez que o PCL é insolúvel, espera-se que o tensoativo esteja aderido à superfície da NPPCL, interagindo com a região apolar de sua estrutura. Tais interações poderiam, ainda, sugerir e confirmar comportamentos como o potencial zeta das NPS e o possível recobrimento da superfície das NPPCL com o polissorbato 80, o que modificaria sua interação com a matriz do polissacarídeo ao qual foi adicionado. A Figura 5.5 apresenta os espectros de infravermelho para o PCL, do Tween 80 e das NPPCL. A partir da Figura 5.5, obteve-se as bandas características e presentes nos dois compostos: PCL, Tween 80; as quais estão identificadas e organizadas na Tabela 5.4

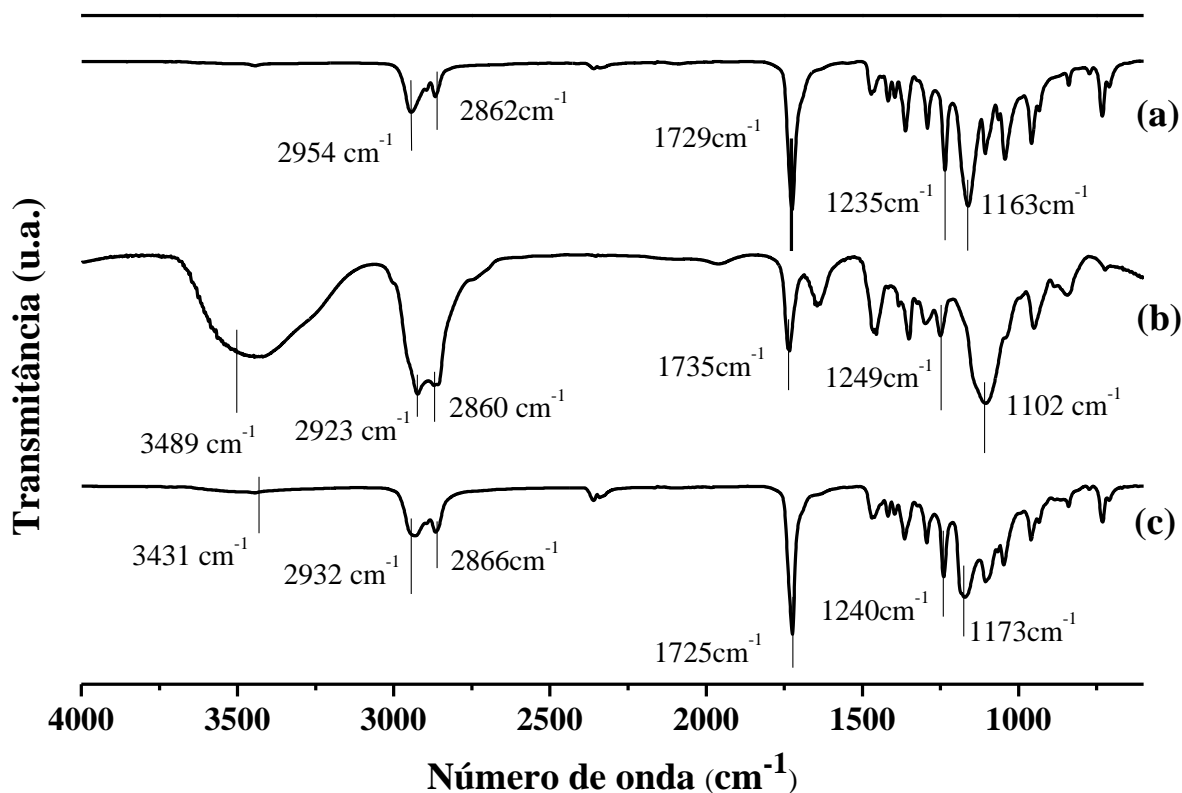


FIGURA 5. 5: Espectro de FT-IR: (a) poli( $\epsilon$ -caprolactona)(PCL); (b) Tween 80 e das (c) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

É possível identificar bandas características do PCL em consonância com o trabalho realizado por ELZEIN et al (2004):  $2944\text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento assimétrico do grupo ( $\text{CH}_2$ );  $2867\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento simétrico do grupo ( $\text{CH}_2$ );  $1729\text{ cm}^{-1}$  estiramento da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ );  $1238\text{ cm}^{-1}$  e  $1163\text{ cm}^{-1}$ , relacionados, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétricos do grupo ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ). Devido a existência de grupos funcionais iguais tanto no PCL quanto no Tween 80, o espectro do Tween 80 apresentou semelhanças de bandas com as do do PCL:  $2923\text{ cm}^{-1}$  e  $2872\text{ cm}^{-1}$  referentes aos alongamentos assimétricos e simétricos ( $-\text{CH}$ );  $1735\text{ cm}^{-1}$  referente ao estiramento da carbonila ( $\text{C}=\text{O}$ );  $1235\text{ cm}^{-1}$  e  $1136\text{ cm}^{-1}$ , relacionados, respectivamente, aos estiramentos assimétrico e simétrico da ligação ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ) dos ésteres. O espectro das NPPCL mostraram ligeiros desvios nas bandas características do PCL, referentes principalmente aos grupos que coexistem na região hidrofóbica do

tensoativo, o que sugere interações da superfície do PCL com o tensoativo, corroborando a hipótese de que este esteja aderido à superfície das NPS: 2932 e 2866  $\text{cm}^{-1}$ , referente, respectivamente, a alongamentos assimétricos e simétricos (-CH); 1725  $\text{cm}^{-1}$  estiramento (C=O); 1240 e 1173  $\text{cm}^{-1}$  relacionados aos alongamentos simétricos e assimétricos do grupo (-C-O-C-).

TABELA 5. 4: Bandas de espectroscopia no infravermelho (FT-IR) da poli( $\epsilon$ -caprolactona), do Tween 80 e das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

<b>Bandas PCL (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Bandas Tween 80 (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Bandas NPPCL (<math>\text{cm}^{-1}</math>)</b>	<b>Vibração</b>
-	3489	3431	(-OH)
2954	2923	2932	(C-H) assimétrica
2862	2860	2866	(C-H) simétrica
1729	1735	1725	(-C=O)
1235	1249	1240	(-C-O-C-) assimétrico
1163	1102	1173	(-C-O-C-) simétrico

### 5.1.2.3 - Morfologia das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona)

De forma a identificar a morfologia das NPPCL e avaliar a dispersão dos tamanhos nas sínteses, foram feitas imagens de microscopia eletrônica de varredura. Diferentemente das NPQS, cujas estruturas não foram possíveis de serem avaliadas, as NPPCL apresentaram imagens nítidas e boa resolução. Entretanto o método de preparo das amostras foi importante para obter imagens condizentes com os tamanhos médios e IPd obtidos para as NPPCL. A Figura 5.6 e 5.7 diferem quanto ao preparado da amostra para a microscopia e deposição no substrato de silício fixado com fita carbono nos *stubs* de cobre para análise.

Na Figura 5.6 (a) e 5.6 (b) as suspensões de NPS foram depositadas em placa de Petri e secas à temperatura ambiente. Depois de secas, a parte sólida

foi fixada em fita carbono e analisada. Nas Figuras 5.6 (a) e (b) é possível identificar estruturas com forma esférica, contudo o tamanho das partículas é micrométrico, sugerindo que na secagem ocorreu a aglomeração das nanoestruturas. Para verificar se a secagem interferiria na forma aglomeração das NPS, uma alíquota da suspensão foi depositada no silício e deixada para secar nas mesmas condições das Figuras 5.6 (a) e 5.6 (b). O resultado foram partículas com tamanhos mais homogêneos e geometrias esféricas mais definidas. É possível observar que na Figura 5.6 (c) a distribuição dos tamanhos é mais homogêneo, entretanto o tamanho médio das NPS está acima de 400 nm, valor este divergente dos obtidos por técnica de espalhamento dinâmico de luz.

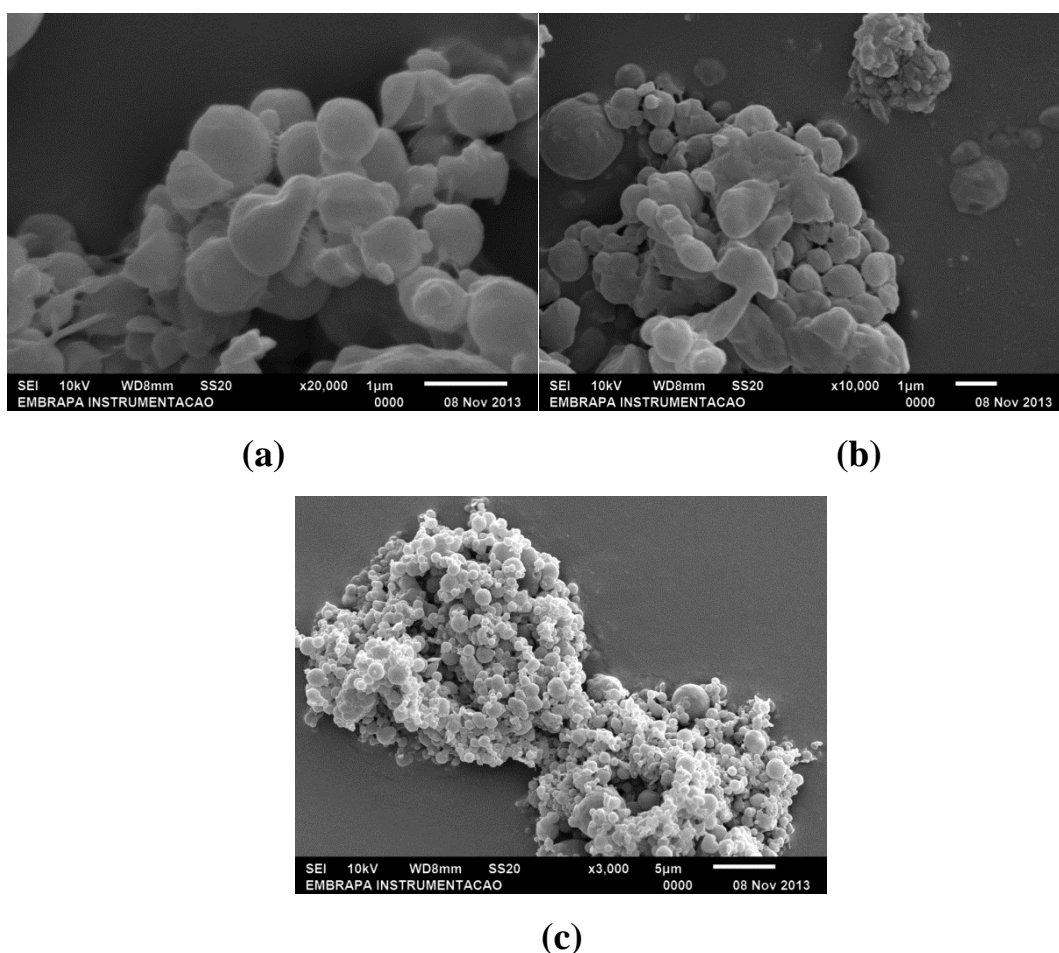
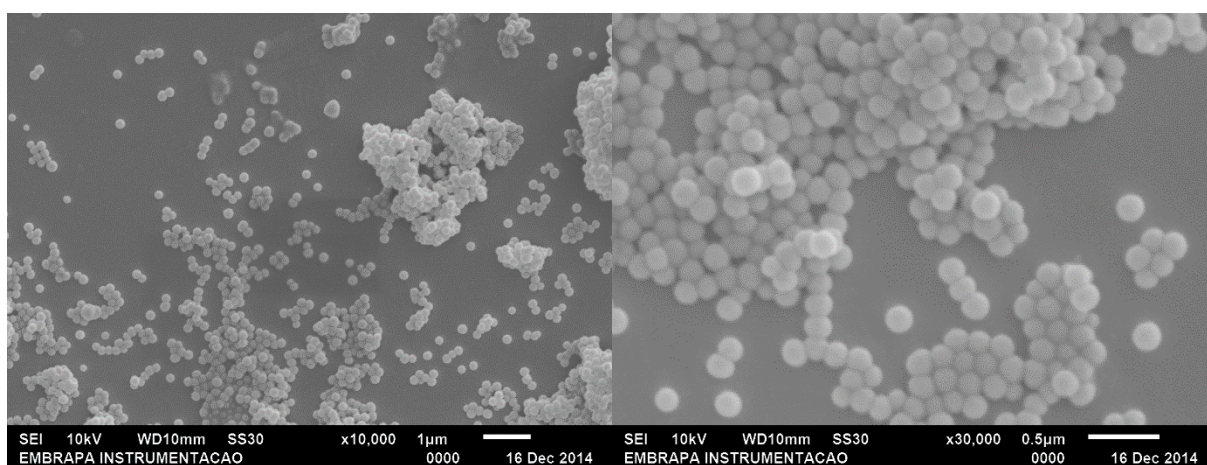


FIGURA 5. 6: MEV das nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona): (a) e (b) diferem apenas da região analisada; (c) apresenta a deposição da suspensão na placa de silício sem diluição.

Dessa forma, foi feita uma diluição da amostra e esta foi submetida ao banho de ultrassom por 1 minuto, de forma a evitar a aglomeração das partículas até a deposição e secagem. A Figura 5.7 (a) apresenta uma homogeneidade das NPPCL, que não foi observado anteriormente. A Figura 5.7 (b) mostra um aumento maior do que a Figura 5.7 (a). Constata-se a homogeneidade da forma e dos tamanhos das NPPCL, sendo assim, congruente com os resultados apresentados para tamanho médio e IPd, obtidos pela técnica de espalhamento dinâmico de luz. A Figura 5.7 (b) ainda comprova o tamanho das nanoestruturas, que está abaixo dos 150 nm. Tal homogeneidade dos tamanhos das partículas e tamanho médio abaixo dos 150 nm são resultados interessantes, pois a literatura apresenta discussões que nanoestruturas com tamanhos menores e mais uniformes, tendem a melhorar mais significativamente as propriedades físico-químicas de resistência mecânica e de barreira aos gases de matrizes poliméricas as quais são adicionadas.



(a)

(b)

FIGURA 5. 7: Imagens de MEV de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) em dois diferentes aumentos: (a) 10,000; (b) 30,000

A homogeneidade dos tamanhos e da geometria esférica obtida para as NPPCL (Figura 5.7) é condizente com outras sínteses de NPPCL apresentadas na literatura. ANSARI et al. (2015) sintetizaram NPPCL para o estudo do encapsulamento de proteínas amiloides com geometria esférica é similar as

obtidas aqui. A morfologia esférica já vem sendo reportada na literatura como na revisão feita por WOODRUFF e HUTMACHER (2010) e nos trabalhos de KÜLKAMP et al. (2009) e SCHAFFAZICK et al. (2003), os quais apresentaram microscopias de NPPCL com morfologias esféricas, congruentes com as apresentadas nesta discussão.

## 5.2 - Caracterização dos nanocompósitos PEC/NPQS

Com os filmes obtidos, observou-se características subjetivas, entretanto interessante de serem comparadas às embalagens convencionais. São estas: continuidade (ausência de rupturas e fraturas após a secagem), homogeneidade (ausência de partículas insolúveis visíveis a olho nu, zonas de opacidade ou de cores diferenciadas) e manuseabilidade (possibilidade de manusear o filme sem riscos de ruptura).

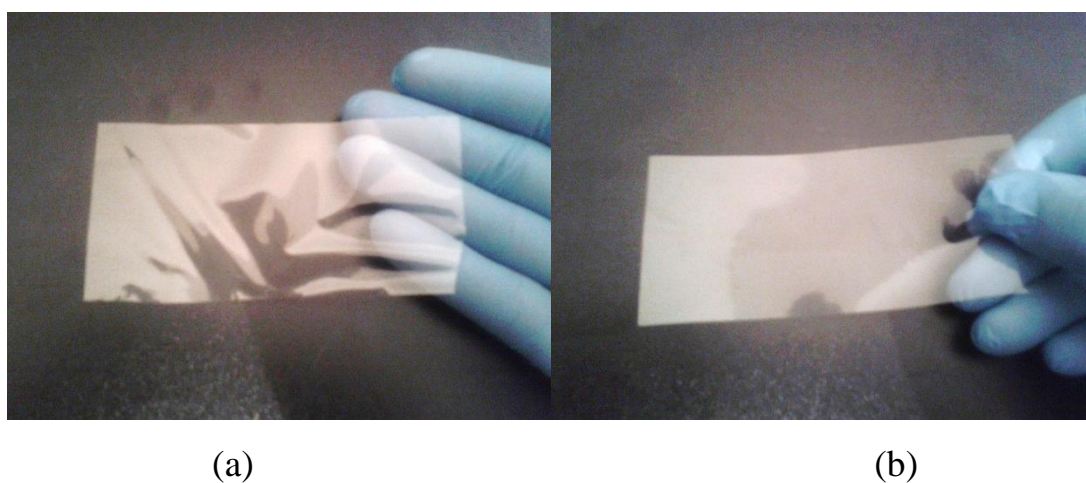


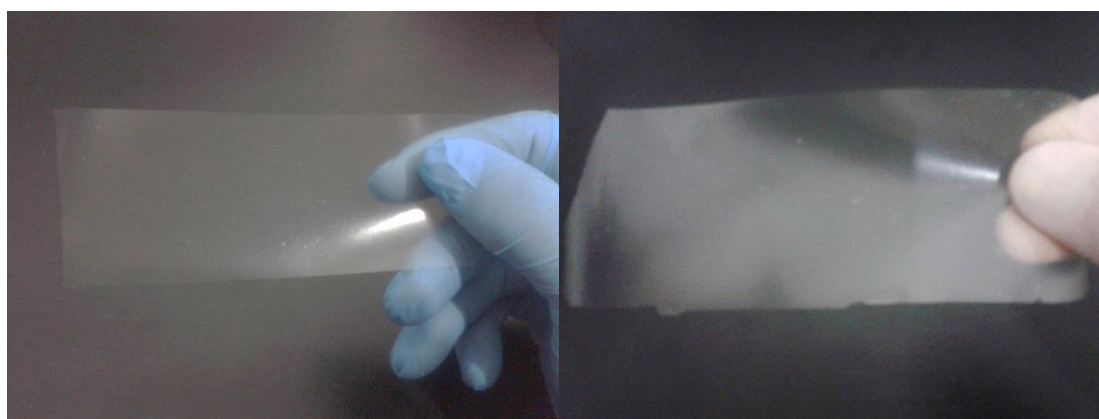
FIGURA 5. 8: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e (b) pectina de baixo grau de metoxilação.

Como observado na Figura 5.8, observa-se filmes homogêneos, ou seja, não se observa pectina em pó (não solubilizada). A diferença no grau de metoxilação não é evidenciada visivelmente nos filmes. Ainda, os filmes apresentaram transparência, característica interessante, considerando uma futura aplicação como embalagem para alimento cujo contato com a luz não catalise reações de oxidação e rancidez. A secagem dos filmes, à temperatura ambiente, não resultou em filmes descontínuos, com rupturas ou fraturas.

Quando as NPQS foram adicionadas às soluções filmogênicas, algumas considerações precisaram ser feitas relacionadas ao comportamento distinto da PEC em soluções de caráter ácido ou básico. Segundo ESPITIA et al.

(2014a) a PA quando adicionada em soluções de pH baixo, ácido, promove a gelificação, o que dificulta a solubilização de PA e a posterior produção de filmes pelo método *casting*. Em contra partida, a PB, promove a gelificação apenas quando adicionada às soluções eletrolíticas cujo cátion possa interagir com a parte aniônica da PB.

Os efeitos da gelificação da PEC na produção dos filmes só foram observados durante a solubilização da PA na solução de NPQS. Desta forma, uma agitação baixa, em torno de 1000 rpm, promovida por um agitador magnético, não foi suficiente para solubilizar toda a pectina adicionada. A alternativa encontrada foi utilizar agitação mecânica cuja agitação a 1500 rpm durante 12 horas. A agitação foi suficiente para solubilização da PEC em pH ácido, tanto da PA quanto da PB. Entretanto, devido à alta rotação, ocorreu a formação de microbolhas, indesejáveis para filmes, uma vez que interferem em propriedades mecânicas e de barreira. Sendo assim, a solução coloidal de PA (ou PB) com NPQS foi deixada em repouso por 12 horas, dentro de um dessecador sob vácuo, para eliminar possíveis bolhas na solução. Após estas etapas, os filmes foram feitos por *casting* em substrato de poliéster (filme transparente).



(a)

(b)

FIGURA 5. 9: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana e (b) pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de quitosana.



Como podem ser observados na Figura 5.9, os filmes de PA e PB com as NPQS apresentaram transparência moderada, sem uma mudança visual evidente dos filmes, comprovando assim, que a adição de NPQS não interferiu enfaticamente na aparência do filme. Em uma análise subjetiva dos filmes, cujos parâmetros foram continuidade, homogeneidade e manuseabilidade, os filmes de PA e PB com NPQS mostraram-se satisfatórios, sem rachaduras, ou quaisquer imperfeições visíveis a olho nu.

### 5.2.1 - Espessura

Para futuras análises das propriedades mecânicas e de barreira dos filmes, fez-se uma análise inicial da espessura dos filmes. A partir das espessuras da Tabela 5.5, constata-se que a diferença das pectinas, PA e PB, e a adição de NPQS à matriz de pectina não resultou em variações significativas da espessura. Deve-se considerar, também, que os filmes produzidos com pectina PA com NPQS, devido ao aumento da viscosidade (dados não apresentados), apresentaram uma espessura úmida maior durante a secagem, espessura esta que não ficou distante para valores próximos aos filmes controle.

TABELA 5. 5: Espessura dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS).

<b>Filme</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
PA	$25,8 \pm 7,9^{\text{ab}}$
PB	$20,6 \pm 3,2^{\text{a}}$
PA/NPQS	$36,5 \pm 2,1^{\text{c}}$
PB/NPQS	$36,1 \pm 2,1^{\text{bc}}$

<sup>abc</sup> indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

### 5.2.2 - Composição química: FT-IR

Para uma análise inicial da pectina foram feitos espectros de infravermelhos dos dois tipos da pectina utilizadas no projeto: PA e PB. A Figura 5.10 apresenta os espectros obtidos. Há apenas algumas divergências entre os dois espectros, relacionadas, principalmente, à esterificação da pectina.

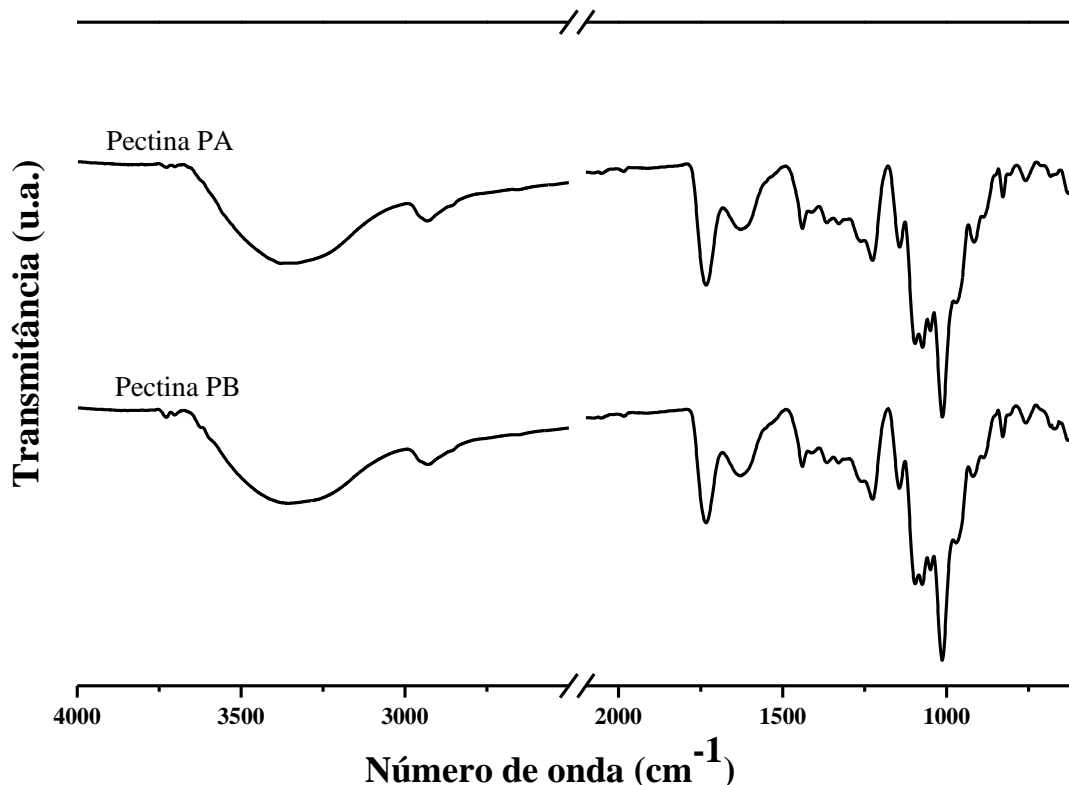


FIGURA 5. 10: Espectro FT-IR de pectina em pó: (a) de alto grau de metoxilação (PA) e (b) de baixo grau de metoxilação (PB).

O trabalho de SINGTHONG et al. (2004) apresentam um estudo sobre a análise de infravermelho para diferentes pectinas, assim como os valores dos picos dos espectros das pectinas. Com auxílio deste e analisando os espectros da Figura 5.10, observam-se picos entre 3400 e 2500 cm<sup>-1</sup> referentes à absorção dos estiramentos de O-H, devido às interações intermoleculares do tipo ligação de hidrogênio, hidroxilas estas provenientes do monômero da pectina (Figura 2.1), o poliácido galacturônico.

Ainda na Figura 5.10 é possível identificar alguns sinais dos grupos funcionais presentes nas pectinas comerciais, grupos estes apresentados por GNANASAMBANDAM e PROCTOR, (2000). O grau de esterificação, neste trabalho, chamado de grau de metoxilação (GM) uma vez que a pectina passou por um processo de esterificação com metanol, está relacionado com a quantidade de grupos carbonila (C=O) presentes no polissacarídeo. Assim, identificar estes picos é uma forma útil de diferenciar as duas pectinas utilizadas. A banda em  $1756\text{ cm}^{-1}$  relaciona o GM das pectinas (PA e PB), pois se refere ao grupo funcional carbonila (C=O). Ambos os espectros apresentam picos em  $1751\text{ cm}^{-1}$ , entretanto há uma absorção maior para pectina com maior GM, como pode ser visto na Figura 5.10 e Figura 5.11. No trabalho de LIM et al. (2012) discute-se que bandas em  $2930\text{ cm}^{-1}$  referem-se ao alongamento dos grupos (-O-CH<sub>3</sub>) presentes no ácido galacturônico e conseqüentemente, na estrutura da pectina (Figura 2.1). No caso das pectinas aqui analisadas, esse grupo corresponde ao pico de  $2934\text{ cm}^{-1}$ .

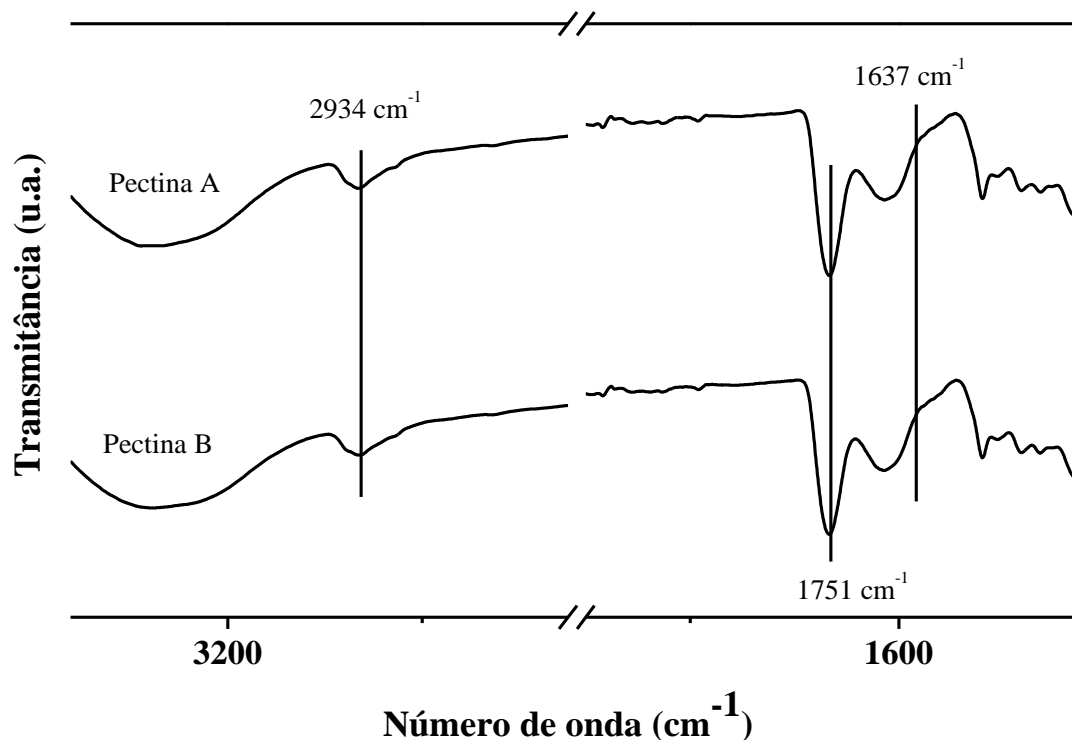


FIGURA 5. 11: Espectro FT-IR de pectina em pó: (a) de alto grau de metoxilação (PA) e (b) de baixo grau de metoxilação (PB).

A composição química do nanocompósito pectina e NPQS foram analisadas a partir dos espectros de infravermelho da Figura 5.12 e Figura 5.13. Estas análises foram feitas com intuito de tentar identificar possíveis interações entre a matriz de pectina e as NPQS, obtendo, assim, argumentos que auxiliem na explicação dos comportamentos físico-químicos dos nanocompósitos obtidos. Uma forma de identificar interações entre a NPS e a matriz na qual elas foram adicionadas é através de mudanças nas bandas características dos dois compostos utilizados. Filmes nanocompósitos de PEC e de hidroxipropil metilcelulose mostraram melhorias nas propriedades físicas quando NPQS foram adicionadas à matriz polimérica. (ANTONIOU et al., 2015; LOREVICE et al., 2014; LOREVICE et al., 2012, MARTELLI et al., 2012; MOURA et al., 2011b; MOURA et al.2009).

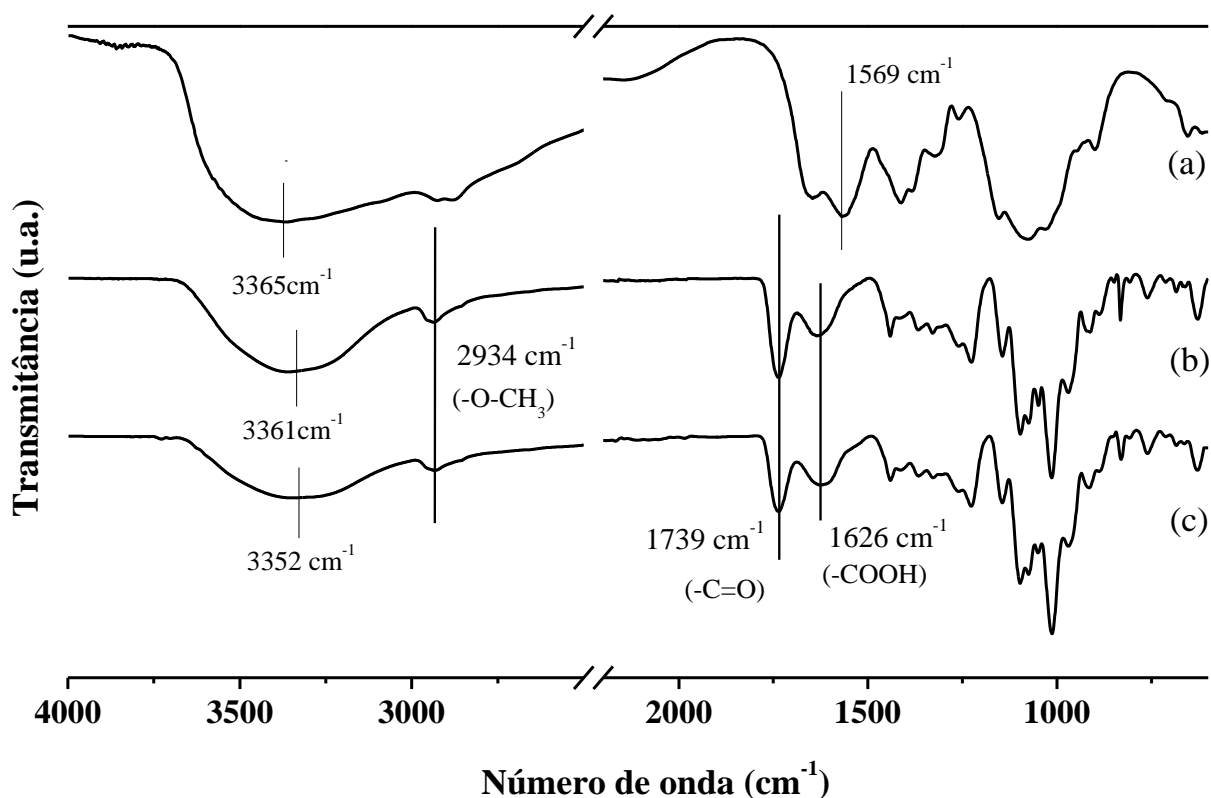


FIGURA 5. 12: Espectros de FT-IR: (a) nanopartículas de quitosana; (b) filmes controle pectina de alto (PA) grau de metoxilação; (c) filmes pectina de alto (PA) grau de metoxilação com nanopartículas de quitosana (NPQS).

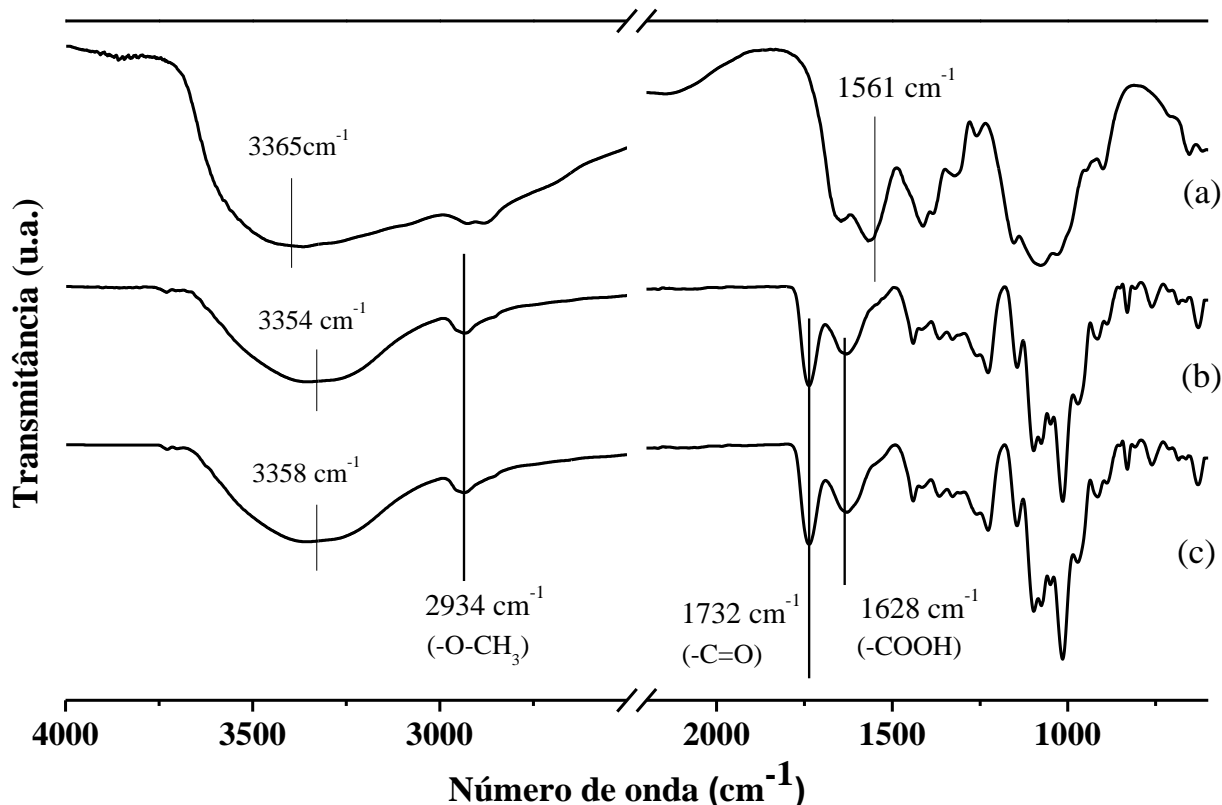


FIGURA 5. 13: Espectros de FT-IR: (a) nanopartículas de quitosana; (b) filmes controle pectina de baixo (PB) grau de metoxilação; (c) filmes pectina de baixo (PB) grau de metoxilação com nanopartículas de quitosana (NPQS).

A hipótese de interação entre matriz e agente de reforço se baseia na estrutura da PEC (Figura 2.2), cujo composto majoritário é o ácido galacturônico, o qual possui grupos carboxílicos, que poderiam interagir por ligação de hidrogênio com os grupos amino ( $\text{NH}_2$ ) da estrutura da QS. Tais interações poderiam reforçar as propriedades físico-químicas da matriz de PEC. Entretanto, devido à similaridade das estruturas QS e a PEC, uma vez que ambas são polissacarídeos, a análise dos espectros de infravermelho pode não indicar as mudanças de bandas esperadas.

A partir dessas considerações, nas Figuras 5.12 e 5.13, observa-se uma ligeira diminuição na banda dos espectros de pectina (PA e PB) e nos espectros dos filmes de pectina (PA e PB) com NPQS, em  $2930 \text{ cm}^{-1}$  referente ao alongamento do grupo  $-\text{O}-\text{CH}_3$ , o que sugere interações de tal grupo com grupos hidroxila (OH) da QS, cuja bandas aparecem de  $3800$  a  $2700 \text{ cm}^{-1}$ . (LIM et al.,

2012; LIU et al., 2010). Essa pequena diferença poderia indicar que algum grupo amino da cadeia polimérica da QS está interagindo com os grupos carboxílicos. Contudo, devido à similaridade entre as moléculas de pectina e de quitosana, tal interação não é conclusiva. Não foi possível identificar outras mudanças nos espectros dos nanocompósitos (Figura 5.12 e Figura 5.13).

### 5.2.3 - Análises Térmicas

Todo novo material que seja avaliado para a fabricação de embalagens deve apresentar propriedades que torne seu processo de produção viável. Para isso, materiais que apresentam propriedades térmicas insatisfatórias são inviáveis uma vez que, em uma linha de produção, o aumento na temperatura de secagem pode diminuir o tempo de produção, diminuindo assim seu custo agregado. Desta forma, conhecer as propriedades térmicas do material é algo de suma importância.

#### 5.2.3.1 - Análise Termogravimétrica

As Figuras 5.14 e 5.15 mostram as curvas de degradação da PEC (PA e PB) no comparativo de degradação desta no estado de pó e no estado de filme e também no comparativo com e sem NPQS.

Todas as curvas de TGA possuem dois estágios de degradação definidos (Figuras 5.14 e 5.15), sendo o primeiro ocorrendo entre 220 e 250°C e o segundo entre 400 e 500 °C. No caso da PEC, a ocorrência mais de um estágio de degradação está em consonância com resultados apresentados por EINHORN-STOLL et al. (2007), EINHORN-STOLL e KUNZER, (2009) e GIANCONE et al. (2011).

Polissacarídeos, em geral, apresentam mais de um estágio de degradação. Segundo MARTELLI et al. (2012), isto está relacionado ao processo de degradação do polissacarídeo, o qual pode ser separado em três estágios: o primeiro estágio de degradação (temperatura de degradação – TD) ocorre abaixo de 100 °C, o qual relaciona-se à desidratação das moléculas de água naturalmente alocadas na matriz polimérica; o segundo estágio (até 230 °C), os sacarídeos, amidos e proteínas são termicamente degradados; no terceiro estágio (acima de 230 °C) ocorre a degradação dos componentes restantes na amostra, produzindo CO<sub>2</sub> e H<sub>2</sub>O.

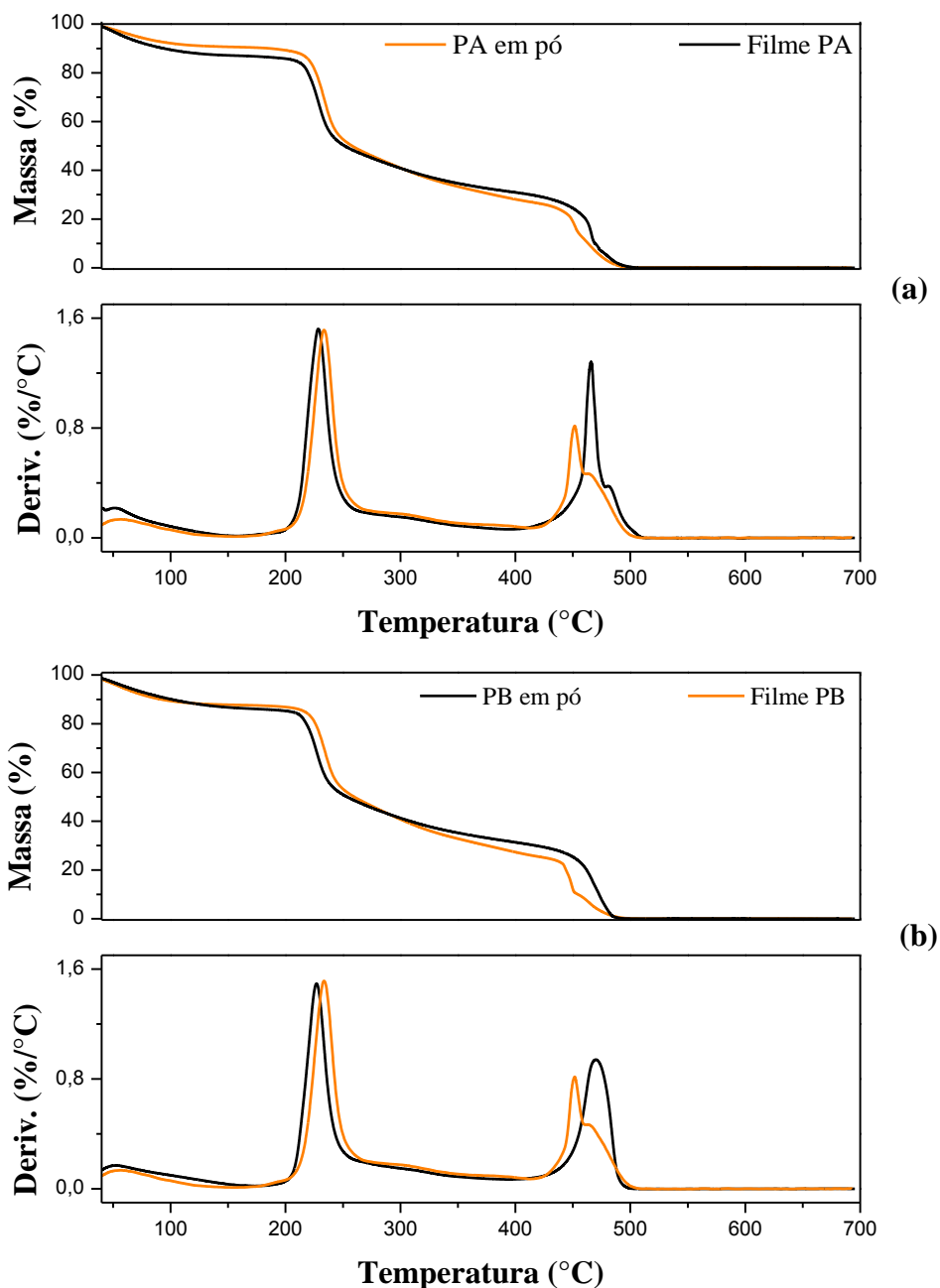


FIGURA 5. 14: Comparativo entre pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação e suas formas (pó e filme): curvas termogravimétricas (a) pectina PA (b) pectina PB.

A Tabela 5.6 apresenta os valores obtidos através das análises de TGA para filmes controle de PEC e os nanocompósitos PEC/NPQS.



TABELA 5. 6: Temperaturas de degradação (TD) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação na forma de pó ou de filmes com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS).

<b>Pectina</b>	<b>TD 1 (°C)</b>	<b>TD 2 (°C)</b>
PA pó	233	451
PB pó	234	447
PA filme	229	466
PB filme	227	470
PA/NPQS	225	471
PB/NPQS	225	467

Como mostra a Tabela 5.6, o grau de metoxilação (GM) não apresentou diferença nas TD da PEC, ou seja, primeira TD da pectina PA e PB, não diferiu em mais de 0,75%. Contudo, na comparação com a forma de análise do polissacarídeo (pó e filme), ocorreram diferenças nos valores da primeira TD. A adição de água ou de NPQS apresentaram menor e maior valores de TD para o primeiro e segundo estágio de degradação, respectivamente, se comparadas com as PEC (PA e PB) em pó. (Tabela 5.6).

O decréscimo no valor de TD no primeiro estágio quando água foi adicionada à PEC para síntese dos filmes, como solvente, pode estar relacionado à sua atuação como agente plastificante, enfraquecendo as interações entre as cadeias, diminuindo assim o valor da primeira TD.

Os filmes de PEC possuem moléculas de água de hidratação, que estão alocadas entre a matriz polimérica do polissacarídeo; estas são liberadas com o aquecimento, diminuindo assim, a massa inicial do filme (EINHORN-STOLL et al., 2007; EINHORN-STOLL e KUNZER, 2009). Isso é evidenciado pela curva mais acentuada no início da análise (20°C a 100°C) (Figuras 5.14 e 5.15).

Observa-se, ainda, que quando as NPS são adicionadas à matriz de PEC, a TD 1 dos filmes diminui, sugerindo que mesmo com a presença de NPS, ainda há moléculas água na matriz do polissacarídeo. Isso pode ser observado nas curvas termogravimétricas dos filmes (Figura 5.14 e 5.15).

No segundo estágio de degradação (TD 2), um acréscimo no valor da TD pode ser observado, principalmente quando NPQS foram adicionadas à matriz de pectina. Esse aumento pode estar relacionado ao maior número de interações entre a estrutura da PEC e as NPQS, uma quantidade maior de interações de hidrogênio entre os grupos metoxil da pectina e os grupos amino da QS. Segundo MOURA, (2009), quando NPS são adicionadas a matriz polimérica o efeito de separação das cadeias do polímero devido à presença do solvente é amenizado, ou seja, as NPS podem estar substituindo as moléculas de água na matriz, ocorrendo assim maiores interações NPQS-matriz de PEC. Essa afirmação pode ser apoiada pela ligeira mudança observada no espectro dos nanocompósitos pectina/NPQS (Figuras 5.12 e 5.13).

Essas interações também foram reportadas por HOSSEINI et al. (2015), LOREVICE et al. (2014), MARTELLI et al. (2012), LOREVICE et al. (2012), MOURA et al. (2009). Tais interações resultam em uma matriz polissacarídica mais compacta, o que tende a aumentar a TD. Outra explicação para o aumento da segunda TD, é uma quantidade maior de ligações entre os compostos, as quais requerem maior quantidade de energia térmica para degradar, o que promoveu um aumento na TD do segundo estágio.

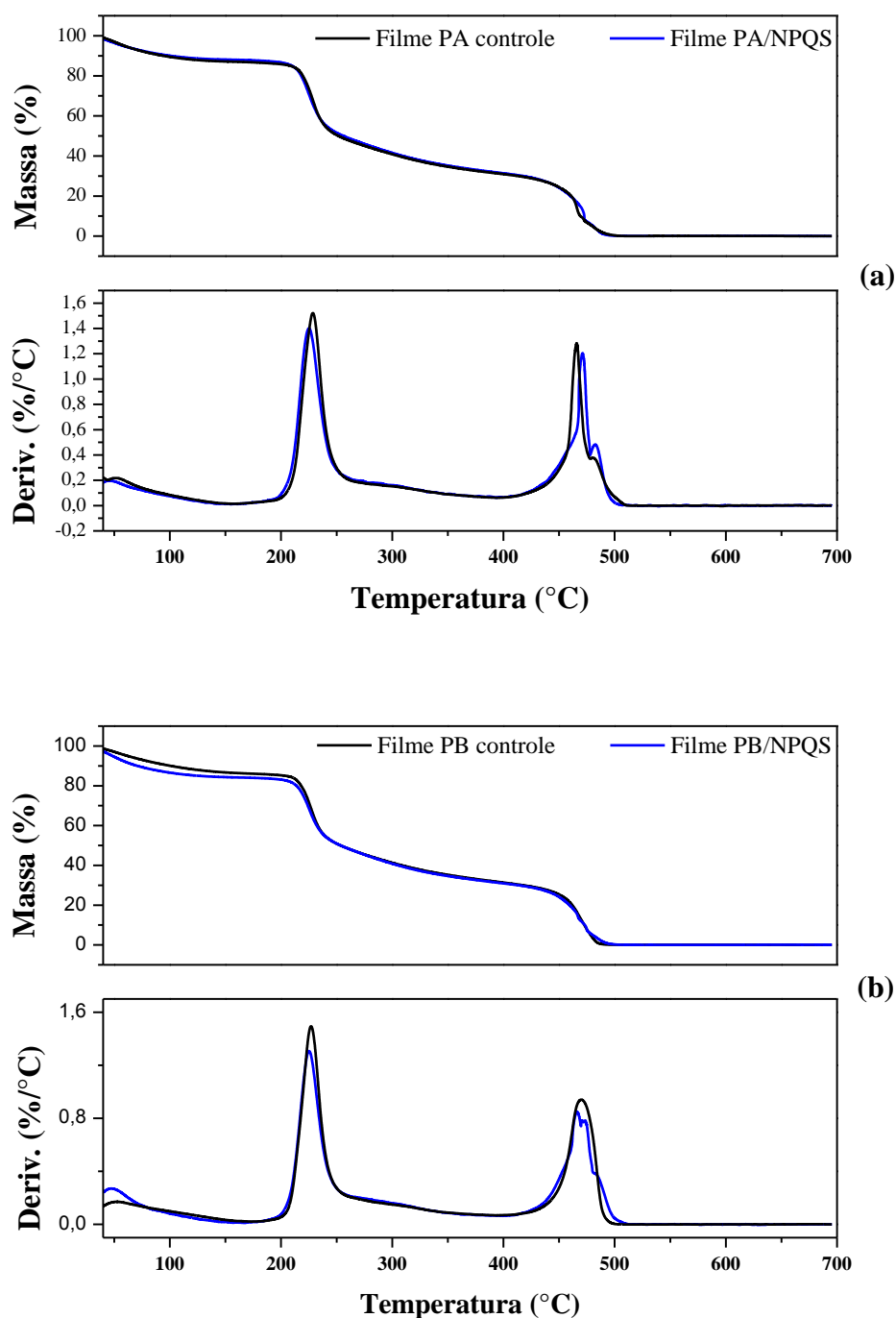


FIGURA 5. 15: Curvas termogravimétricas: (a) filme de pectina de alto (PA) grau de metoxilação sem ou com nanopartículas de quitosana (NPQS) (b) filme de pectina de baixo (PB) grau de metoxilação sem ou com NPQS.

O aumento da TD como resultado da adição de componentes à matriz de polissacarídeos já foi reportado na literatura. AZEREDO et al. (2012) descreveram uma melhoria das propriedades térmicas de filmes comestíveis de

purê de manga quando a eles foram adicionadas nanofibras de celulose. NPS de prata e microfibras de celulose também melhoram as propriedades térmicas (especialmente as TDs) de filmes de hidroxipropil metilcelulose (MOURA et al., 2011a; MOURA et al., 2011b).

O acréscimo na TD do segundo estágio para os nanocompósitos com NPQS também foi reportado por ANTONIOU et al. (2015). Em tal trabalho foi feito um estudo comparativo entre a adição de QS e NPQS à matriz de goma tara (*Cesalpinia spinosa*), a qual resultou em um aumento nas TDs do segundo estágio de degradação, relacionando tal incremento à maior quantidade de compostos. Neste estudo ainda, o incremento da segunda TD, foi maior para as NPQS do que para a massa de QS adicionada à matriz polissacarídica de goma tara. Isso foi relacionado, segundo os autores, às maiores interações (devido à maior superfície de contato das NPS) entre as NPQS e a matriz polissacarídica, em comparação com a massa de QS adicionada.

### **5.2.3.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória (DSC)**

As análises de DSC foram feitas com intuito de tentar determinar a Tg da pectina (PA e PB) e dos filmes de pectina (PA e PB) com e sem NPQS. As curvas obtidas estão organizadas nas Figuras 5.16 e 5.17, de forma a comparar os tipos de pectina (PA e PB), as formas de análise da pectina (pó e em filme) e, por fim, a adição ou não das NPQS.

O calor absorvido pelos filmes de pectina foi maior do que para a pectina em pó. As temperaturas dos picos endotérmicos (TPE) aumentaram quando os filmes de PEC foram produzidos, contudo, diminuíram com a adição de NPQS.

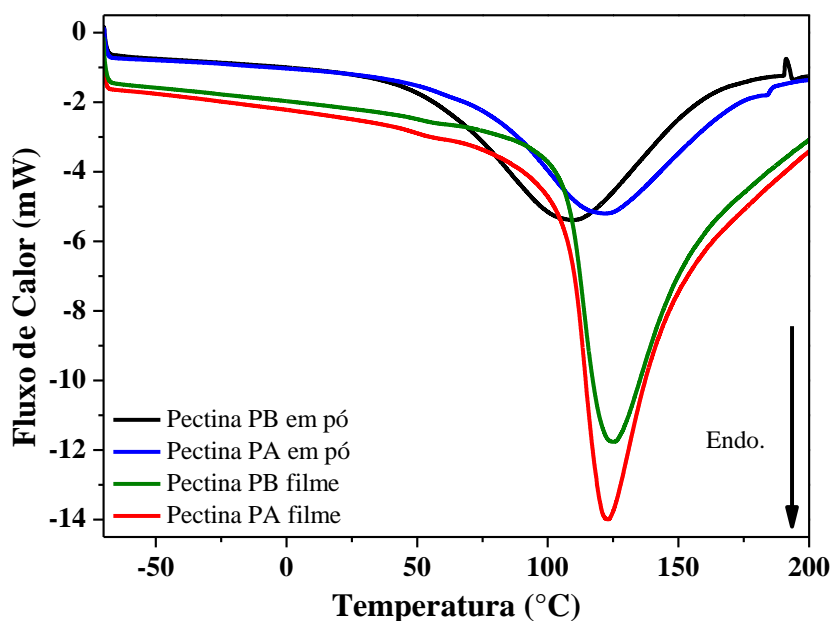


FIGURA 5. 16: Curvas de calorimetria diferencial exploratória pectina de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação em pó e na forma de filme.

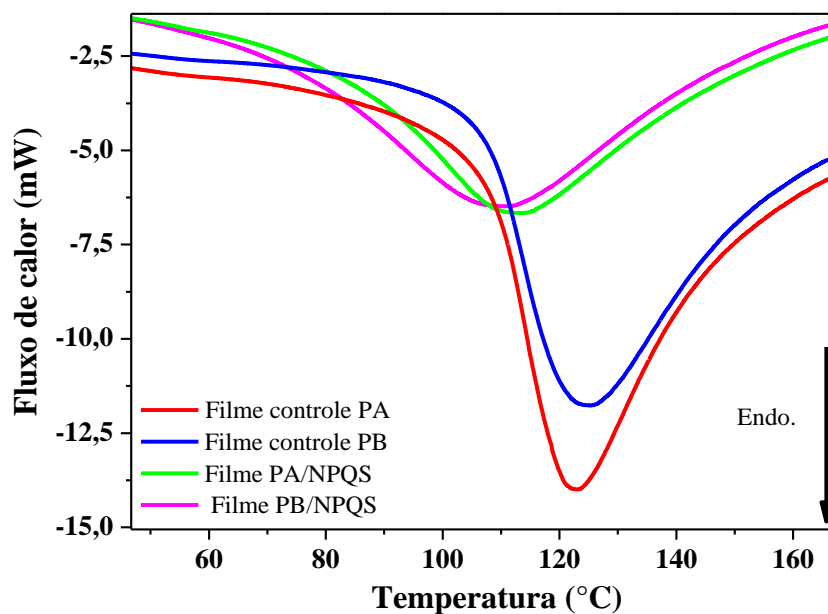


FIGURA 5. 17: Curvas de calorimetria diferencial exploratória de filmes de pectina de alto (PA) e baixo (PB) graus de metoxilação com e sem nanopartículas de quitosana (NPQS).

IJIMA et al. (2000) e EINHORN-STOLL e KUNZER (2009) reportaram TPE no intervalo de 100 a 150°C, associando tais TPE ao processo de liberação de moléculas de águas presentes na matriz de pectina. Aqui, os valores de TPE obtidos estão no mesmo intervalo para todos os filmes de PEC e das

amostras de PEC em pó (Tabela 5.7). O decréscimo nos valores de TPE e no calor absorvido nos nanocompósitos podem ser atribuídos à redução natural no grau de hidratação dos filmes devido à presença de NPQS. Baixo grau de hidratação pode resultar em uma mobilidade menor das cadeias poliméricas, uma vez que a água pode atuar como agente plastificante, diminuindo as interações entre as cadeias da matriz polimérica.

Outros trabalhos reportam um incremento nas propriedades térmicas de filmes de polissacarídeos quando NPQS foram adicionadas. (ANTONIOU et al., 2015; MOURA et al., 2011b). A partir disso, os valores baixos de TPE encontrados aqui sugerem que as NPQS diminuem o grau de hidratação dos filmes de pectina permitindo assim, maiores interações entre NPS e a matriz de PEC, o que promoveria um incremento nas propriedades térmicas dos nanocompósitos.

TABELA 5. 7: Valores das temperaturas no pico endotérmico (TPE) e da variação de entalpia ( $\Delta H$ ) para pectina de alto (PA) e baixo grau de metoxilação (PB) na forma de pó e filmes com ou sem nanopartículas de quitosana (NPQS).

<b>Amostras</b>	<b>TPE (°C)</b>	<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>
PA pura	121,8	401,6
PB pura	108,9	381,8
PA filme	122,8	367,9
PB filme	124,8	426,2
PA/NPQS filme	112,8	505,6
PB/NPQS filme	109,5	535,6

No suporte desta afirmação foi calculada os valores da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) no pico endotérmico pela integral da curva DSC. Esses valores (Tabela 5.7) mostram que filmes de PEC, quando incorporados com NPQS, absorvem uma quantidade maior de energia térmica que os filmes controles de PEC. Esses valores maiores de  $\Delta H$  suportam a hipótese de que as NPQS

diminuem o grau de hidratação da matriz de PEC, o que diminui o efeito plastificante causado pela hidratação natural dos filmes, aumentando as propriedades térmicas e diminuindo os valores das TPE.

## 5.2.4 - Propriedades Mecânicas

A tensão máxima (TM) e alongação na ruptura (ER) dos filmes de pectina (PA e PB) com e sem a adição de NPQS estão mostrados na Figura 5.18.

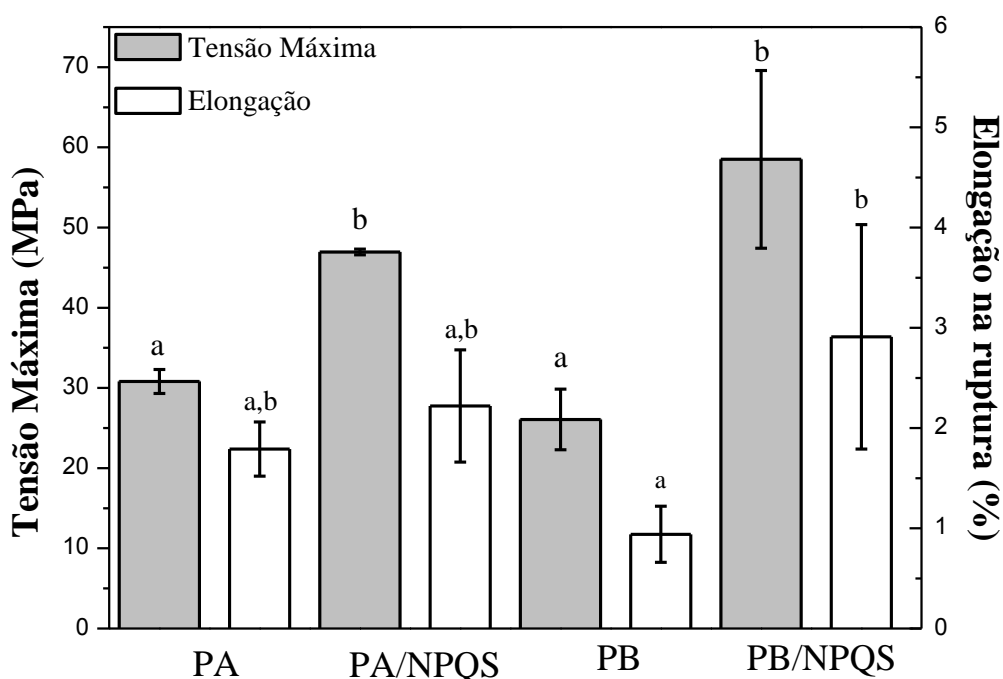


FIGURA 5. 18: Tensão máxima e alongação na ruptura dos nanocompósitos de pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPQS). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0.05$ ).

Constata-se, primeiramente, que a diferença no grau de metoxilação (GM) não afetou os valores de TM dos filmes, resultando em valores estatisticamente iguais ( $p > 0,05$ ), independentemente da presença ou ausência da NPQS (Figura 5.18). A adição de NPQS incrementaram os valores de TM

( $p > 0,05$ ) para os dois tipos de pectina: PA e PB (Figura 5.18). A adição de NPQS resultou em um incremento significativo nos valores de TM: filmes de pectina PA obtiveram um aumento de mais de 50%, enquanto os filmes de pectina PB com NPQS o valor de TM mais que dobrou após a adição de NPQS (Figura 5.18).

Os resultados obtidos para os nanocompósitos PEC/NPQS estão de acordo com os reportados por OTONI et al. (2014), que reportaram similaridade na TM para filmes de pectina PA e PB, igualdade atribuída à mesma natureza de forças intermoleculares que estabilizam ambas cadeias poliméricas de pectina PA e pectina PB. Em contraste com tais valores, MOREIRA et al. (2013) reportou influência do GM nas propriedades mecânicas dos filmes de PEC para concentrações específicas de NPS de  $Mg(OH)_2$ . Neste caso, PB resultou em filmes mais resistentes que os filmes de PA. Os autores atribuíram esse comportamento à ocorrência maior de grupos polares na pectina PB, o que possivelmente resulta em um número maior de ligações de hidrogênio e assim, em uma matriz mais compacta.

Os efeitos de reforço mecânico das NPQS já vêm sendo reportados em estudos recentes. ANTONIOU et al. (2015) obtiveram um incremento nas propriedades mecânicas quando NPQS, sintetizadas de acordo por CALVO et al. (1997), foram adicionadas aos filmes de goma tara (*Cesalpinia spinosa*). As mesmas NPQS reforçaram os filmes de gelatina de peixe (HOSSEINI et al., 2015) e de hidroxipropil metilcelulose (MOURA et al. 2009). NPQS sintetizadas de acordo com MOURA et al. (2008) reforçaram os filmes de banana e pectina produzidos por MARTELLI et al. 2012.

Os efeitos de reforço mecânico obtidos no presente trabalho podem estar relacionados com as interações entre as NPQS e a matriz de pectina (Figura 5.19). CHANG et al. (2010) relacionaram o efeito de reforço de NPQS na matriz de amido à similaridade das estruturas da QS e do amido, o que promoveram interações intermoleculares matriz-NPS, reforçando mecanicamente os



compósitos. Baseado nisso, o incremento na resistência mecânica obtido pode ser resultado das interações entre o grupo amino da QS e o grupo carboxílico da pectina devido à similaridade das estruturas (Figura 5.19c).

Os filmes submetidos à um estresse mecânico podem promover um alinhamento das cadeias emaranhadas do polissacarídeo até que ocorra a ruptura (Figura 5.19a). Quando NPQS foram adicionadas à matriz de pectina, uma quantidade maior de energia foi requerida, devido à dificuldade de desenovelamento das cadeias poliméricas causadas pelas NPS (Figura 5.19b). Isso sugere que as NPS se encontrem dispersas entre as cadeias poliméricas adjacentes (Figura 5.19c), o que fortaleceu as interações intermoleculares (Figura 5.19d) e assim, diminuindo a mobilidade das cadeias, e com isso produzindo uma resistência maior dos filmes. Isso poderia explicar os resultados obtidos para os nanocompósitos PEC/NPQS (Figura 5.18).

Elongação na ruptura (ER) é uma propriedade mecânica que oferece informações acerca de como o material se deforma até a ruptura. Se o interesse de aplicação dos filmes é para embalagens para alimentos, certa deformação é necessária antes da sua ruptura. Altos valores de ER sugerem boa flexibilidade e tenacidade devido à mobilidade entre as cadeias poliméricas.

Enquanto o grau de metoxilação (GM) não afetou os valores de ER ( $p > 0,05$ ) para os filmes de pectina, a adição das NPQS demonstrou incremento nos valores de ER, porém o incremento foi mais significativo ( $p < 0,05$ ) apenas para os nanocompósitos PB/NPQS. Tal incremento no valor de ER para os filmes de PB incorporados com NPQS podem estar relacionados ao maior número de interações entre a pectina e a superfície das NPQS (Figura 5.19), considerando que a PB possui um número maior de grupos carboxílicos que podem interagir com os grupos aminos da NPQS (Figura 5.19d).

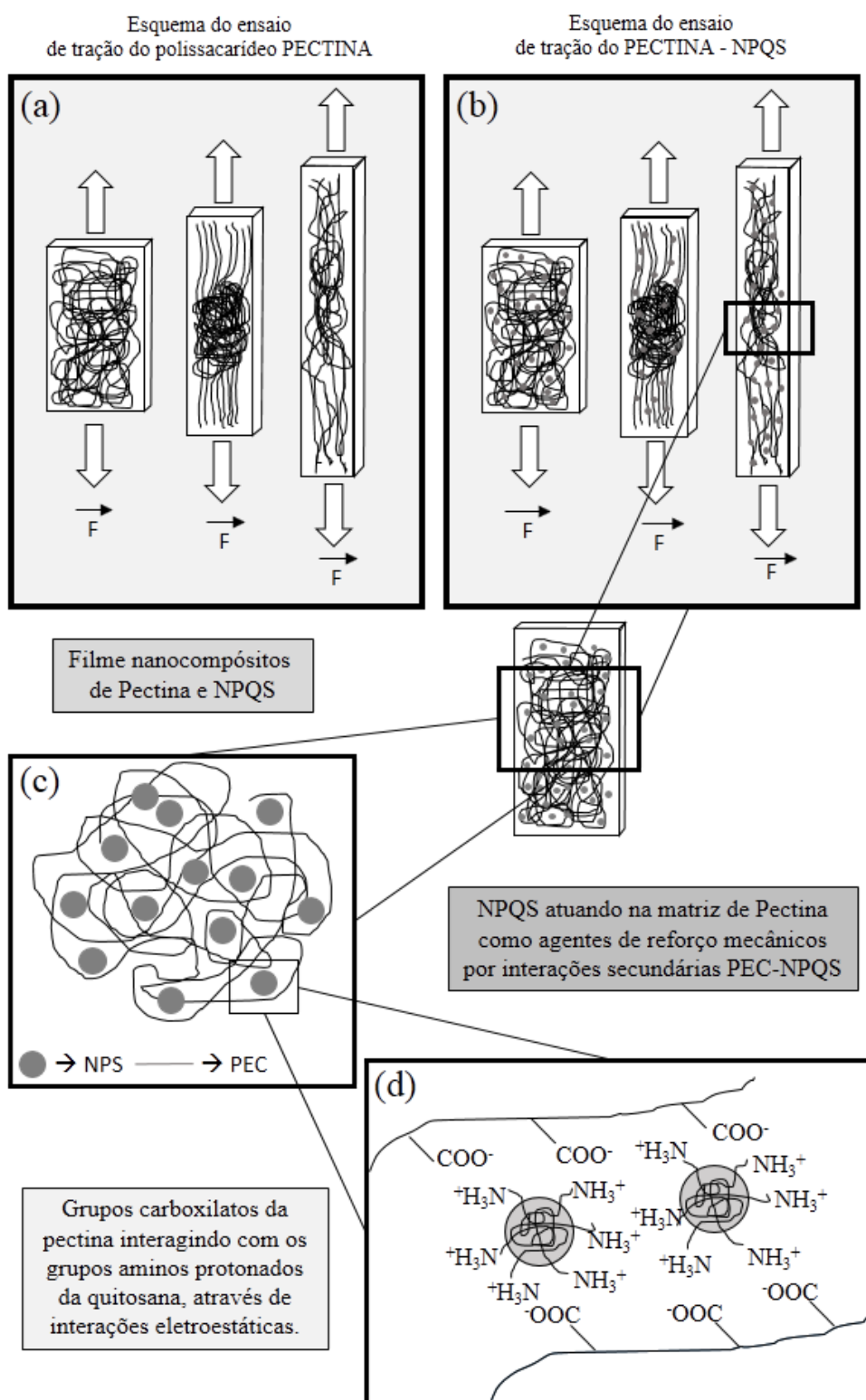


FIGURA 5. 19: Esquema do ensaio de tração para filmes de pectina sem (a) e com (b) nanopartículas de quitosana (NPQS); dispersão das nanopartículas de quitosana na matriz de pectina (c) e interações secundárias (d) pectina-NPQS.

Estudos de MOREIRA et al. (2013) e OTONI et al. (2014a), com o objetivo de melhorarem as propriedades mecânicas dos filmes de polissacarídeos, reportaram que partículas, plastificantes e qualquer composto adicionado à matriz polissacarídica podem alterar os valores de ER para maiores ou menores, dependendo das interações do composto com as cadeias da matriz polimérica. OTONI et al. (2014a) reportaram uma redução nos valores de ER como consequência do incremento da TM dos filmes de pectina e nanoemulsão de carvacrol.

Neste presente trabalho a adição de NPQS incrementou de forma satisfatória a resistência dos filmes de pectina enquanto não afetou ou aumentou a flexibilidade e extensibilidade dos filmes.

### **5.2.5 - MEV: Fraturas criogênicas**

As imagens de MEV da fratura criogênica dos filmes são mostradas na Figura 5.20. As fraturas dos filmes foram feitas com intuito de identificar a morfologia interna dos filmes, homogeneidade, compactação e a presença de possíveis imperfeições.

As imagens de MEV mostram estruturas densas, homogêneas e livre de poros o que é importante para filmes que possam ter boas propriedades mecânicas, térmicas e de barreira. Ainda é possível identificar linhas horizontais, as quais podem ser relacionadas a secagem dos filmes se fez por etapas, característica de filmes produzidos por *casting* em bancada.

Os filmes controle (PA e PB) (Figura 5.20a e 5.20c) mostram-se contínuos e com certo grau de compactação e homogeneidade, sendo que o filme de PA (Figura 5.20a) apresenta imperfeições. Neste caso, tais imperfeições podem ser resultado da secagem dos filmes, ou então da preparação da amostra, tendo em vista que foram feitas em nitrogênio líquido, a  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$ , que torna o material frágil ao manejo.

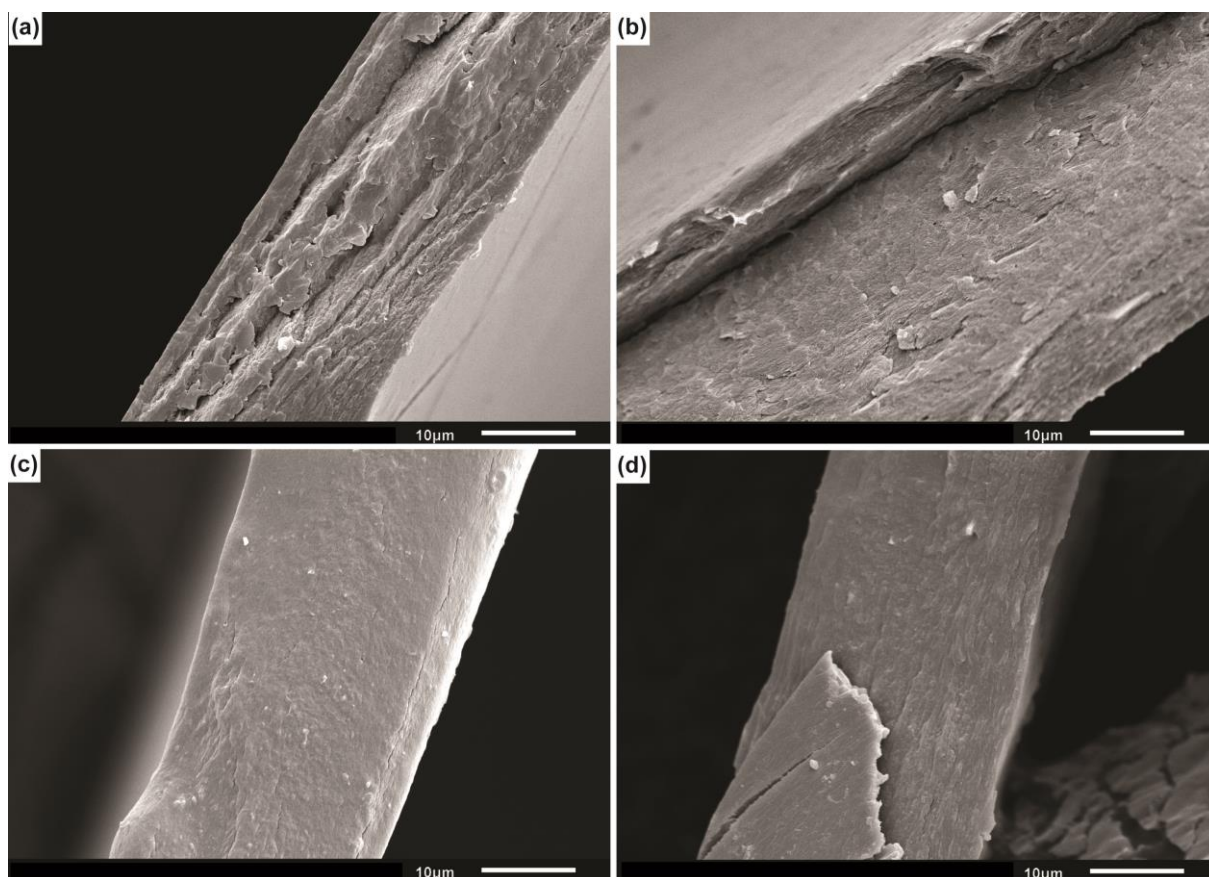


FIGURA 5. 20: MEV: (a) filme controle de pectina de alto (PA) grau metoxilação e (c) de pectina de baixo (PB) grau de metoxilação; nanocompósitos (b) PA e nanopartículas de quitosana e (d) PB e nanopartículas de quitosana.

Com a adição de NPQS ocorreram algumas mudanças no filme, principalmente na característica densa e homogênea. Essa mudança foi mais efetiva do filme controle PA (Figura 5.20a) para o nanocompósito PA/NPQS (Figura 5.20b). Contudo, para nenhum dos nanocompósitos foi possível identificar a dispersão de NPQS, ou possíveis aglomerados de partículas. Isso devido à baixa resolução utilizada, que não permitiu a identificação de nanoestruturas.

### 5.2.6 - Permeabilidade ao vapor de água

A Figura 5.21 apresenta um comparativo dos valores obtidos de permeabilidade ao vapor de água (WVP) para todos os filmes de pectina PA e PB com e sem a adição das NPQS.

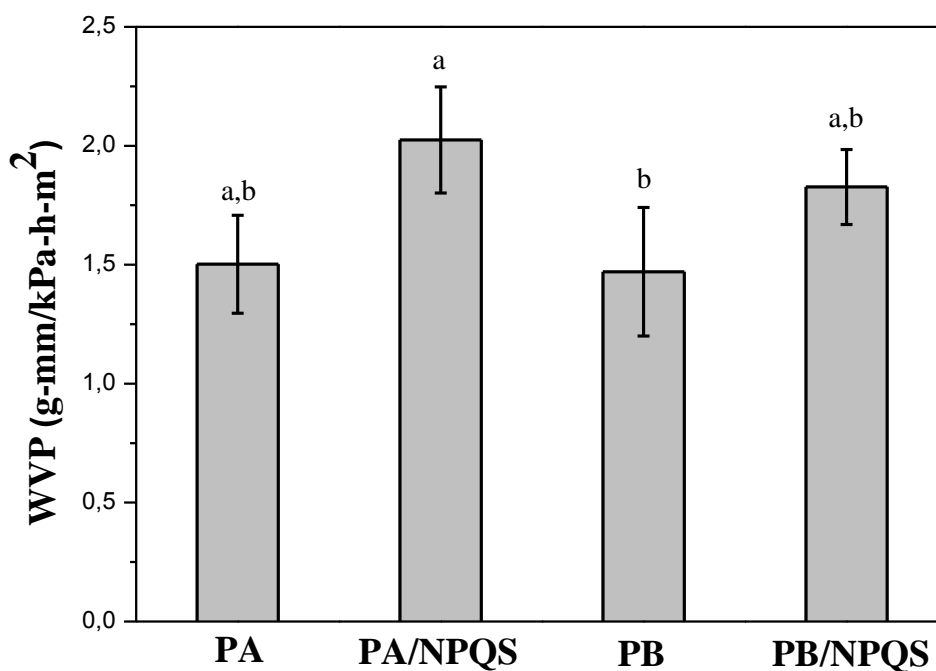


FIGURA 5. 21: Comparativo dos valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) para os filmes de pectina de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPQS). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

Tanto o GM quando a adição de NPQS não afetaram ( $p > 0,05$ ) os valores de WVP dos filmes de pectina PA e PB, embora tenha havido um ligeiro aumento dos valores de WVP quando as NPQS foram adicionadas à matriz de pectina e quando o GM aumentou.

Com o intuito de melhorar as propriedades de barreira e viabilizar possível a aplicação de polissacarídeos na produção de embalagens para alimentos, NPS vêm sendo adicionadas às matrizes de polissacarídeos. A literatura apresenta discussões acerca das possíveis explicações relacionadas às

propriedades de barreira quando NPS são adicionadas: aumento do caminho tortuoso para difusão de moléculas de água e diminuição de poros, imperfeições na matriz polimérica que facilitem a difusão de moléculas de água.

Diferentes tipos e tamanhos (micro e nano) de partículas foram adicionadas à matriz de hidroxipropil metilcelulose, levando ao decréscimo dos valores de WVP, pois as partículas tornam o caminho de migração das moléculas de água mais tortuoso, dificultando a permeação. (MOURA et al., 2009). ANTONIOU et al. (2015) reportaram um decréscimo nos valores de WVP quando NPQS foram adicionadas aos filmes de goma-tara, decréscimo este correlacionado com a habilidade das NPQS de obstruir os espaços vazios (poros) da matriz polissacarídica, promovendo um caminho mais tortuoso para as moléculas de água se difundirem.

Tal dificuldade na difusão de água pela matriz polimérica também foi reportada por MARTELLI et al. (2012), quando NPQS foram introduzidas nos filmes de purê de banana e pectina. HOSSEINI et al. (2015) adicionaram NPQS aos filmes de gelatina de peixe e obtiveram um decréscimo nos valores de WVP, principalmente devido à redução na mobilidade da matriz proteica causada pelas interações entre as NPQS e as cadeias proteicas. Por outro lado, de acordo com GIANCONI et al. (2011), não apenas a adição de NPQS pode influenciar os valores de WVP dos filmes de pectina, mas também a densidade dos filmes. Estes autores mostraram que alta densidade dos filmes de pectina resultou em um aumento nos valores de WVP, enquanto a permeabilidade ao gás oxigênio e dióxido de carbono foram reduzidas.

A tendência no aumento do WVP encontrado nos filmes de pectina e NPQS contrasta com resultados da literatura cuja adição das NPQS melhorou as propriedades de barreira de matrizes polissacarídicas. Por outro lado, as curvas de DSC e TGA podem, de alguma forma, ser relacionadas com os valores WVP obtidos aqui. Essas análises mostraram que existe uma quantidade de água de

hidratação nos filmes de pectina, que pode ser confirmada pelas TPE próximas de 100°C no DSC (Figura 5.17 e Tabela 5.7) e pela perda inicial de massa de água (em torno de 15%) antes do 120°C nas curvas de TGA (Figura 5.14 e 5.15). Esse grau de hidratação dos filmes provavelmente diminuiu pela presença das NPQS (efeito sugerido pela diminuição nas TPE dos filmes de pectina/NPQS das curvas de DSC e no aumento da energia absorvida pelos nanocompósitos em comparação com os filmes controle de pectina, Tabela 5.7).

A diminuição no grau de hidratação supõe, neste caso, que as NPQS estejam interagindo com as cadeias poliméricas (o que justifica o incremento na resistência mecânica dos filmes, vide Figura 5.18) e que tal interação pode estar aumentando a permeabilidade dos filmes.

Um aumento nos valores de WVP poderia estar relacionado ao intumescimento das NPQS presentes na matriz de PEC. Na difusão das moléculas de água na matriz de PEC, as NPQS sofrem o processo de intumescimento devido às interações dos grupos aminos protonados da QS e as moléculas de água, facilitando assim a difusão das moléculas de água remanescente na superfície inferior do filme. Contudo, o intumescimento das NPQS promoveria uma hidratação dos filmes, aumentando o efeito plastificante reduzindo assim, a resistência mecânica dos filmes, o que contrastaria com os resultados obtidos no item 5.2.4.

O potencial zeta das NPQS e o potencial dos grupos laterais carboxílicos da cadeia polimérica da PEC podem ter interferência nos valores de WVP. Os filmes controle (PA e PB) possuem um emaranhado de cadeias poliméricas com grupos carboxílicos, cuja carga característica é negativa. Tal carga pode atuar um agente que dificulta a permeação de moléculas de água.

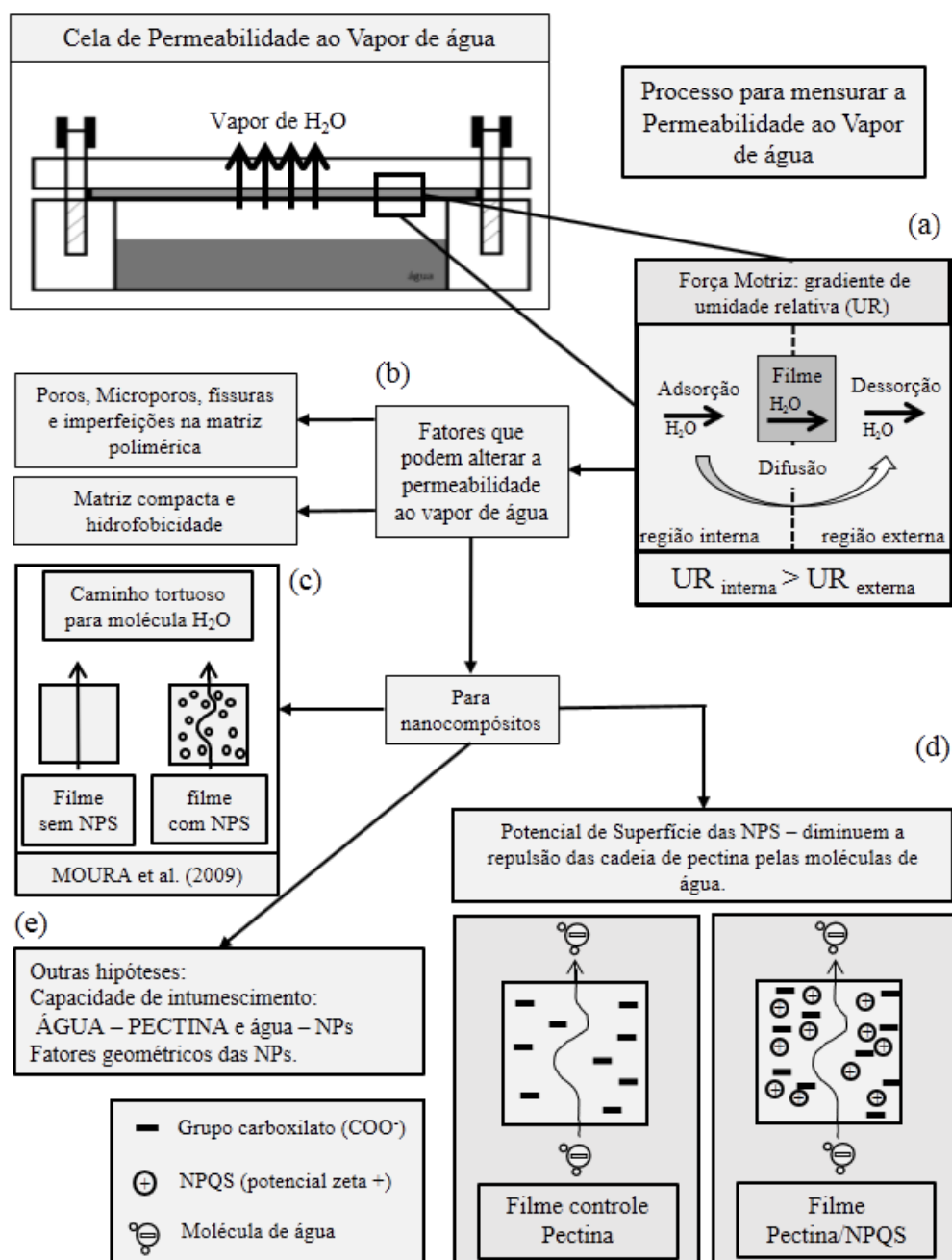


FIGURA 5. 22: (a) representação esquemática do processo de permeação do vapor de água por um filme; (b) fatores que podem afetar os valores de permeabilidade; (c) esquema que representa uma das explicações para a diminuição nos valores da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas são adicionadas; (d) hipótese para os resultados obtidos no presente trabalho; (e) outras hipótese ainda sugeridas que expliquem o comportamento da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas de quitosana foram adicionadas à matriz de pectina.



A molécula de água possui, em sua estrutura, um átomo de oxigênio com uma região de densidade eletrônica maior, o que resulta em uma região com concentração de carga negativa (Figura 5.22d). Assim, como a permeação se dá pela difusão de moléculas de água pela extensão do filme, a repulsão de cargas de mesmo sinal poderia dificultar a difusão de moléculas de água (Figura 5.22d). Isso explicaria os menores valores de WVP para os filmes controle PA e PB. Com a adição de NPQS, cujo potencial zeta é positivo, a repulsão entre os grupos carboxílicos da PEC e as moléculas de água é amenizado. Isso por que as NPQS inibem as cargas negativas dos grupos carboxílicos devido ao potencial zeta de superfície ser positivo (Figura 5.22d). Isso facilitaria a difusão de moléculas de água, o que resultaria no ligeiro aumento nos valores de WVP (Figura 5.20).

Tal discussão sugerida é consonante com os valores de WVP obtidos e os incrementos na resistência mecânica obtidos com a adição de NPQS, vide Figura 5.18 e 5.21. Isso por que, as interações sugeridas entre a matriz de PEC e as NPQS que resultou na melhoria da resistência mecânica dos filmes seria a mesma a explicar o ligeiro aumento (dentro do erro estatístico obtido) dos valores de WVP.

### 5.3 - Caracterização dos nanocompósitos PEC/NPPCL

Os filmes nanocompósitos de pectina/NPPCL foram conformados pelo método *casting*, conforme discutido para os filmes nanocompósitos de pectina/NPQS, nas mesmas concentrações de pectina apresentadas na Tabela 4.1. Algumas modificações, entretanto, foram feitas para no processo de obtenção das soluções filmogênicas. Como discutido no início do item 5.2 e relatado na revisão de ESPITIA et al. (2014a), a pectina apresenta particularidades quando solubilizada em diferentes pH. Nos nanocompósitos de pectina/NPQS, o pH da solução apresentava caráter ácido devido ao ácido acético, promovendo a gelificação da solução filmogênica de pectina PA, a qual foi submetida, então, a uma agitação mais vigorosa para obter uma solução filmogênica homogênea. No caso da adição de pectina às suspensões de NPPCL, o pH não interferiu na solubilização da pectina. Contudo, a simples adição da pectina em pó (neste caso, tanto a PA quanto a PB) às suspensões de NPPCL, mesmo sob agitação vigorosa de 5000 rpm, promoveu a formação de pequenos aglomerados brancos dispersos de forma homogênea por toda a solução filmogênica.

Dessa forma, foram avaliadas duas hipóteses para a origem desses aglomerados: (1) a pectina em pó não foi totalmente solubilizada ou (2) houve aglomeração das NPPCL, formando partículas maiores, visíveis a olho nu. A literatura não apresenta trabalhos relacionados com a adição de NPPCL às matrizes de polissacarídeos que sugerissem um preparo das soluções filmogênicas. Entretanto, partículas poliméricas e inorgânicas já foram adicionadas às soluções filmogênica de pectina de formas diferente. CAVARALLO et al. (2013) produziram nanocompósitos de pectina e nanotubos de haloisita adicionando tais nanoestruturas à solução filmogênica de pectina. MOREIRA et al (2013) adicionaram NPS inorgânicas de hidróxido de magnésio à matriz de pectina a partir da mistura de soluções: uma suspensão de NPS de  $Mg(OH)_2$  e uma solução de pectina.

A partir da síntese proposta por MOREIRA et al. (2013) optou-se por um método que trabalhasse com o equilíbrio de solubilização da pectina e da estabilidade da suspensão das NPS. Tal método consistia no preparo da solução filmogênica dos nanocompósitos de PEC/NPPCL a partir da mistura de duas soluções: (a) suspensão de NPPCL e (b) solução concentrada de pectina. A adição lenta da suspensão de NPS na solução de pectina poderia garantir a total solubilização da pectina e evitaria a aglomeração das NPPCL, mantendo assim o equilíbrio da suspensão das NPS. A adição lenta das NPS à solução de pectina permitiu manter o equilíbrio do sistema (partículas suspensas), como desejado. O que se obteve foram soluções filmogênicas de PEC/NPPCL homogêneas, sem resquícios de aglomerados. Os filmes nanocompósitos de pectina (PA e PB) com NPPCL estão apresentados na Figura 5.23.

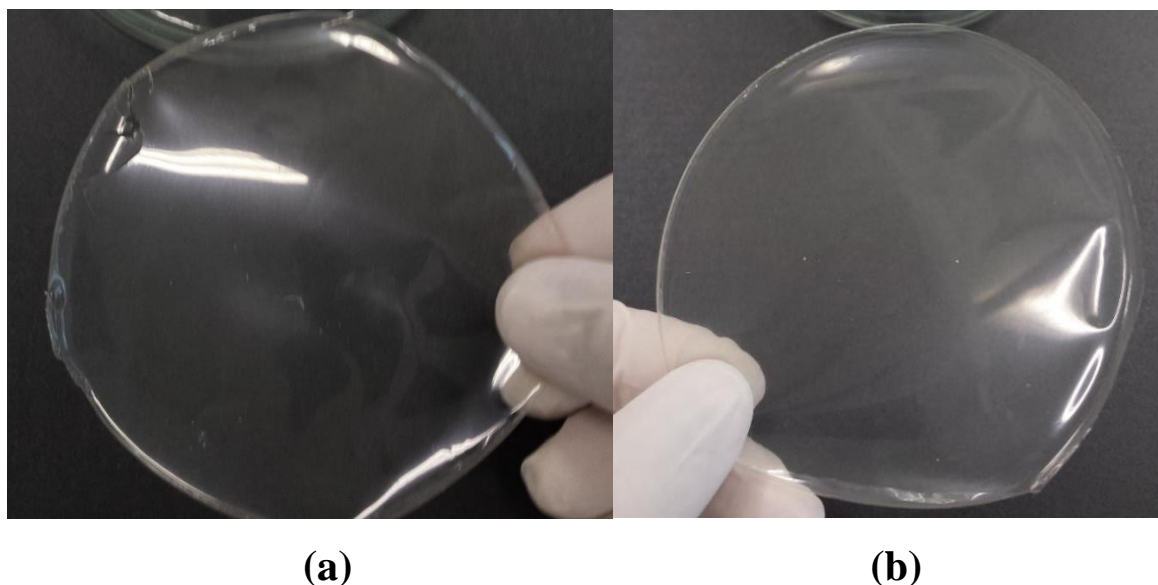


FIGURA 5. 23: Filmes nanocompósitos: (a) pectina de alto grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e (b) pectina de baixo grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Observam-se, a partir da Figura 5.23, filmes homogêneos, contínuos e manuseáveis (manipulação que não resulta na quebra dos filmes). Comparando-os com os nanocompósitos de PEC/NPQS (Figura 5.9), os nanocompósitos PEC/NPPCL apresentaram uma transparência maior, de forma que, se

comparadas com os filmes controles de pectina (PA e PB) (Figura 5.8), visualmente não se notam diferença entre eles. Projetando uma aplicação em embalagens para tais nanocompósitos, transparência é uma característica interessante para alimentos cuja exposição a luz não catalise reações de degradação do alimento.

### 5.3.1 - Espessura

Para os cálculos de atributos mecânicos e permeabilidade ao vapor de água, verificou-se a espessura dos filmes nanocompósitos PEC/NPPCL em relação aos filmes controle de pectina (PA e PB). Assim como na produção dos filmes PEC/NPQS, a adição de NPS não variou significativamente ( $p > 0,05$ ) os valores de espessura dos filmes como esperado (Tabela 5.8).

TABELA 5. 8: Espessura dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

<b>Tipos de Filme</b>	<b>Espessura (<math>\mu\text{m}</math>)</b>
PA	$28,6 \pm 8,6\text{ab}$
PB	$19,2 \pm 3,9\text{a}$
PA/NPPCL	$35,1 \pm 7,9\text{b}$
PB/NPPCL	$32,0 \pm 5,5\text{ab}$

<sup>ab</sup> indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0,05$ ).

### 5.3.2 - Composição química: FT-IR

O entendimento do comportamento macroscópico de um determinado material, neste caso de um nanocompósito, baseia-se na sua composição e nas possíveis interações existentes entre os materiais que o compõem. Análises de FT-IR foram feitas de forma a tentar identificar interações entre as cadeias polissacarídicas da pectina e a superfície das NPPCL. Em tese,

possíveis mudanças de bandas de grupos funcionais característicos da pectina e do PCL poderiam indicar interações, as quais auxiliariam nas discussões e explicações dos comportamentos físico-químicos desse novo material.

Como discutido no item 5.2.2.2, o presente trabalho sugere que as NPPCL estão revestidas pelo tensoativo, cujo revestimento evita a aglomeração das NPS, o que já foi reportado anteriormente por KÜLKAMP et al. (2009) e STECANELLA et al. (2013). Isso implica que a região hidrofílica do tensoativo interagirá com as cadeias poliméricas adjacentes da pectina. Dessa forma, durante essa discussão, ao se referir às NPPCL, a discussão irá estar focada na superfície das NPPCL revestidas com o tensoativo, e esta superfície revestida interagindo com a matriz de pectina. As Figuras 5.24 e 5.25 mostram os comparativos dos espectros de pectina (PA e PB), NPPCL e dos nanocompósitos PEC/NPPCL.

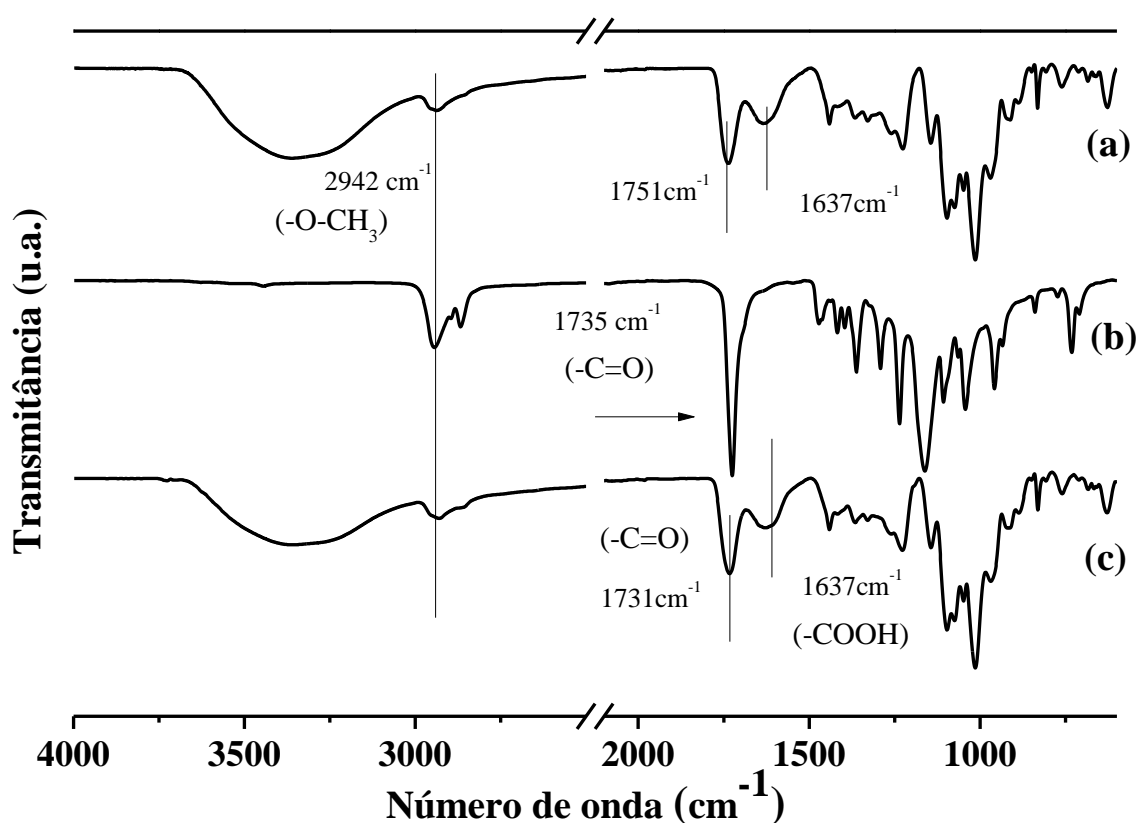


FIGURA 5. 24: Espectros de FT-IR: (a) filmes de pectina de alto grau de metoxilação (PA); (b) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona); (c) filmes de pectina de alto grau de metoxilação com nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

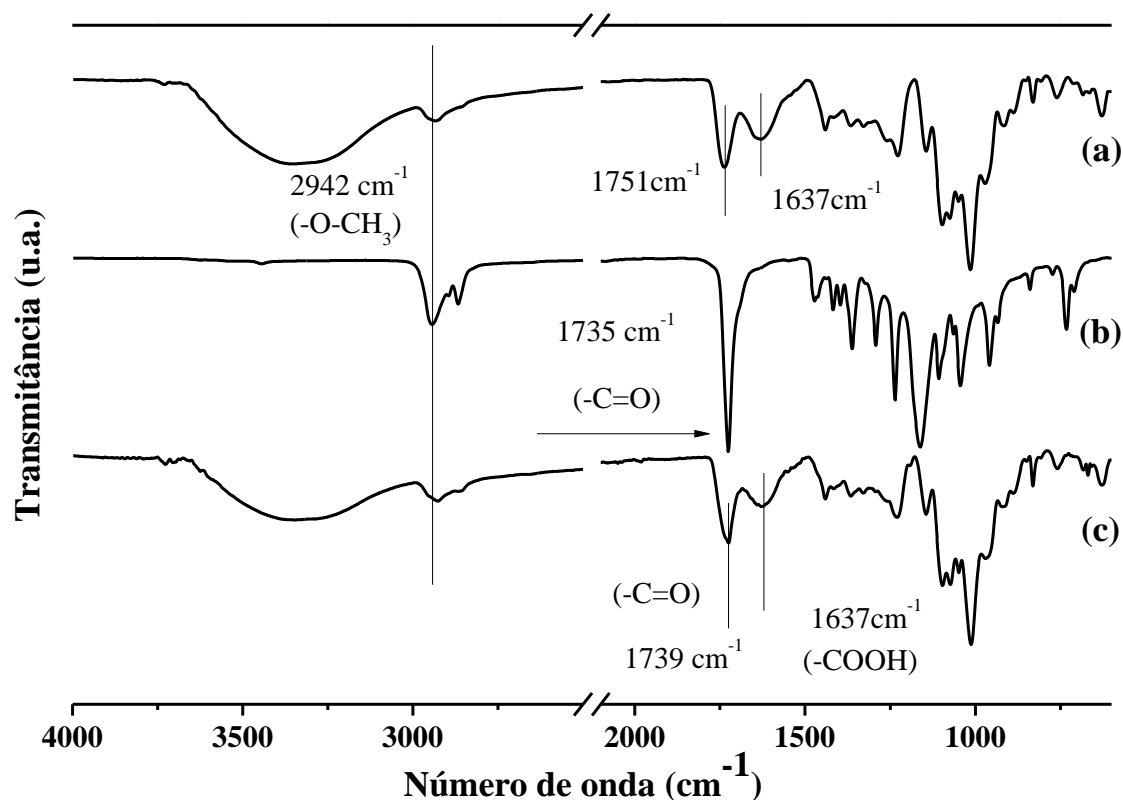


FIGURA 5. 25: Espectros de FT-IR: (a) filmes de pectina de baixo grau de metoxilação (PB); (b) nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona); (c) filmes de pectina de baixo grau de metoxilação com nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

Assim como nos nanocompósitos de PEC/NPQS, há uma similaridade entre os grupos funcionais existente na pectina e nas NPPCL: grupos carbonila, carbono esterificado não são comuns em ambas estruturas químicas (Figuras 2.1 e 2.4). Dessa forma, se identificam-se bandas entre  $3000$  e  $2900 \text{ cm}^{-1}$ , relacionadas com alongamentos  $\text{OCH}_3$  característicos tanto da pectina quanto das NPPCL. Nenhuma mudança significativa foi verificada para as tais bandas (Figuras 5.9 e 5.10). O mesmo se verifica para as outras bandas observadas nas Figuras 5.24 e 5.25:  $1637 \text{ cm}^{-1}$ , referente ao alongamento do grupo carboxílico não esterificado, característico da pectina (LIM et al., 2012; LIU et al., 2010). Contudo, uma diferença nas bandas pode ser notada com relação ao alongamento da carbonila para os dois nanocompósitos:  $1731 \text{ cm}^{-1}$  (PA/NPPCL) e  $1739 \text{ cm}^{-1}$

(PB/NPPCL). Isso sugere que de alguma forma os grupos carbonila das NPPCL e das cadeias da pectina podem estar interagindo por ligações de hidrogênio.

### 5.3.3 - Análises Térmicas

#### 5.3.3.1 - Análise Termogravimétrica

De forma a avaliar o comportamento térmico deste nanocompósito, foram feitas análises termogravimétricas. A Tabela 5.9 apresenta as temperaturas de degradação da pectina (PA e PB) em pó, dos filmes controle (PA e PB) e dos filmes PA/NPPCL e PB/NPPCL.

TABELA 5. 9: Temperaturas de degradação (TD) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) grau de metoxilação na forma de pó ou de filmes com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

<b>Pectina</b>	<b>TD 1 (°C)</b>	<b>TD 2 (°C)</b>
PA pó	233	452
PB pó	234	447
PA filme	229	466
PB filme	227	469
PA/NPPCL	238	465
PB/NPPCL	237	472

Primeiramente, pode-se constatar que o GM da pectina não interferiu nos valores de TD dos filmes controle de pectina e nos filmes PA/NPPCL e PB/NPPCL. Tal contrasta com o reportado por MOREIRA et al. (2013) para a adição de NPS de  $Mg(OH)_2$  (em concentrações específicas de NPS), a qual incrementou de maneira mais significativa os filmes de pectina com baixo GM devido a maior quantidade de grupos carboxílicos livres para interagir com as NPS incorporadas. A Figura 5.26 apresenta as curvas termogravimétricas obtidas.

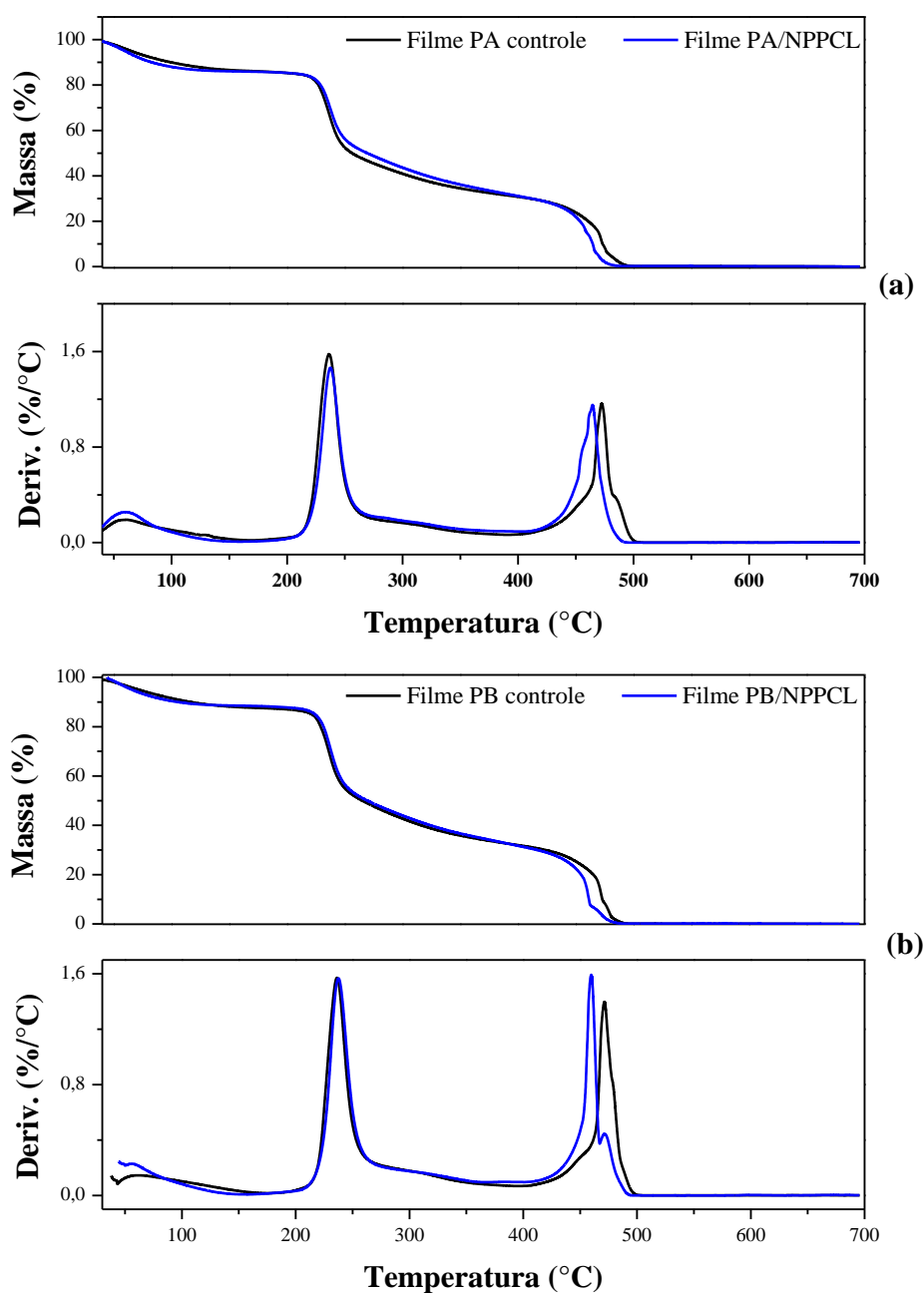


FIGURA 5. 26: Curvas termogravimétricas comparativas dos nanocompósitos: (a) pectina de alto (PA) grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL) e (b) pectina de baixo (PB) grau de metoxilação e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

Segundo a Figura 5.26 é possível identificar dois estágios de degradação dos filmes. O primeiro até 250°C e segundo acima de 440°C. Além desses, há um evento até 150°C como já discutido para os nanocompósitos de



PEC/NPQS. Tanto para os filmes PA/NPPCL quanto para os PB/NPPCL, a perda de água é de aproximadamente 12% da massa inicial. Tal comportamento é congruente com outro estudo reportado para filmes de PEC (MARTELLI et al., 2012).

O segundo estágio, TD2, ocorreu entre 220 e 240°C, característico para o polissacarídeo de pectina de acordo com EINHORN-STOLL et al. (2007), EINHORN-STOLL e KUNZER, (2009) e GIANCONE et al. (2011). A adição de NPPCL às matrizes de pectina (PA e PB) aumentou por volta de 10°C a TD1, sem modificar significativamente a TD2 dos filmes. Observa-se que ao adicionar NPPCL aos filmes de pectina, os valores de TD1 se aproximaram das TD1 da pectina em pó (Tabela 5.9), o que sugere, assim como nos nanocompósitos de PEC/NPQS, que as NPS diminuem o grau de hidratação na matriz de pectina e incrementam termicamente os filmes.

Ao contrário dos filmes de PEC/NPQS, a adição de NPPCL aumentou a TD1 e não variou a TD2. Esse incremento na primeira temperatura, a qual está relacionada ao início da degradação dos filmes, ou seja, à quebra das interações secundárias entre as cadeias poliméricas e as NPPCL, sugere alguns comportamentos diferentes entre esses nanocompósitos e os PEC/NPQS.

O primeiro comportamento refere-se às mudanças de bandas identificadas nos espectros de FT-IR dos filmes PA/NPPCL e PB/NPPCL (Figuras 5.24 e 5.25), cuja alteração sugeriu às interações entre PEC-NPPCL. O segundo comportamento sugerido refere-se à tese de que a hidrofobicidade do PCL, possa ter diminuído a quantidade de água remanescente na matriz polissacarídica, amenizando o efeito plastificante desta. O efeito plastificante, que neste caso, se relaciona com a diminuição das interações entre duas cadeias adjacentes da matriz polissacarídica, resultado da presença de uma molécula de tamanho menor, com a de água.

Verifica-se que, tanto para os filmes PA/NPPCL, quanto os PB/NPPCL, a TD 2 é menor. Isso sugere que por volta de 270 e 350°C ocorre o desprendimento de compostos voláteis provenientes da degradação do PCL. CAMPOS et al. (2011) discutem, ainda, que na faixa de temperatura de 270 a 340°C ocorre o desprendimento de compostos voláteis da degradação do PCL do compósito inicial amido/PCL/fibras de sisal. Isso poderia estar relacionado com os valores de TD2 menores, uma vez que certa massa se volatilizou, diminuindo a quantidade de energia térmica necessária para degradar os filmes.

Deve-se se considerar ainda que no caso dos nanocompósitos de pectina e NPPCL, devido à baixa de fusão do PCL (entre 59 e 66 °C, segundo WOODRUFF e HUTMACHER, (2010)), a partir desse intervalo de temperatura as NPPCL não atuam como um reforço na matriz. O incremento da temperatura pode estar relacionado com uma quantidade maior de compostos, os quais demandam mais energia térmica para realizar processos de volatilização (no caso do PCL) e de degradação (matriz de pectina). CAMPOS et al. (2011) reportaram um aumento na degradação térmica dos compósitos de amido, PCL e fibras de sisal.

### **5.3.3.2 - Calorimetria Diferencial Exploratória**

As curvas de DSC para os filmes de pectina (PA e PB) com e sem NPPCL estão organizadas na Figura 5.27. A partir destas curvas, obtiveram-se os valores de TPE e da variação da entalpia ( $\Delta H$ ) do pico endotérmico (Tabela 5.10).

A primeira diferença que se nota nos valores de TPE e  $\Delta H$  comparando a pectina em pó e na forma de filmes, já discutida no item 5.2.3.2, está relacionada com a quantidade de água existente no filme, que requer uma maior quantidade de energia térmica. Os valores de TPE estão de acordo com outros trabalhos relacionados aos filmes de pectina (IJIMA et al., 2000 e EINHORN-STOLL et al., 2014). Nestes trabalhos, os processos endotérmicos

ocorreram na faixa de 100 a 150°C, relacionando estes à evaporação de moléculas de águas remanescente na matriz polissacarídica.

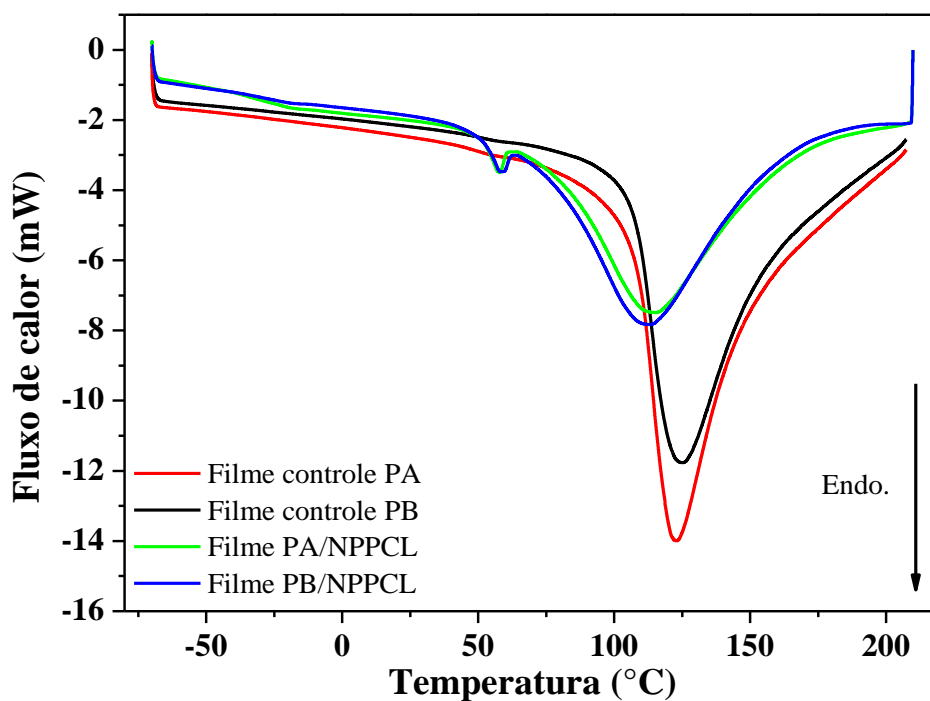


FIGURA 5. 27: Curvas de calorimetria diferencial exploratória dos filmes de pectinas de alto (PA) ou baixo (PB) graus de metoxilação com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

A diferença do GM da pectina não influenciou os valores de TPE e  $\Delta H$ , resultado em concordância com os nanocompósitos de PEC/NPQS. A diferença no tipo de NPS e da carga de superfície (NPQS com potencial zeta positivo e NPPCL com potencial zeta negativo) não resultou em diferenças nos processos endotérmicos analisados para todos os filmes nanocompósitos.

TABELA 5. 10: Valores das temperaturas no pico endotérmico (TPE) e variação da entalpia no pico endotérmico ( $\Delta H$ ) de pectinas de alto (PA) e baixo (OB) graus de metoxilação na forma de pó ou filmes com e sem nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL).

<b>Amostras</b>	<b>TPE (°C)</b>		<b><math>\Delta H</math> (J/g)</b>
PA pura	121,8		401,6
PB pura	108,9		381,8
NPPCL	69,1		115,0
PA filme	122,8		367,9
PB filme	124,8		426,2
PA/NPPCL filme	53,46	112,4	478,9
PB/NPPCL filme	54,08	110,7	462,1

A adição de NPPCL à matriz de pectina aumentou a quantidade de energia térmica absorvida nos filmes de PA e PB (Tabela 5.10). Esse aumento sugere que as NPPCL se distribuem na matriz polimérica diminuindo assim, o grau de hidratação dos filmes (observar que nas curvas termogravimétricas dos filmes PA/NPPCL e PB/NPPCL, a perda de água pelos filmes, até 150 °C, é menor do que dos filmes controle – Figura 5.11).

Ainda é possível observar que os filmes de pectina e NPPCL demonstraram dois processos endotérmicos (Figura 5.27), um por volta de 60°C e outro por volta de 110°C. O primeiro evento se deve a fusão do PCL (Tabela 5.10). O segundo evento, entre 100 e 150 °C se deve a evaporação da água dos filmes durante o aquecimento.

A partir das curvas de DSC (Figura 5.27) calculou-se as energias envolvidas nesse processo pela integral da curva. Com esses dados, constatou-se que, uma quantidade maior de energia é requerida nos filmes com NPPCL do que nos filmes controles, o que pode indicar que as NPPCL estão interagindo com a

matriz de pectina, e diminuindo o grau de hidratação dos filmes. Contudo, o aumento do  $\Delta H$  para os filmes PEC/NPPCL não está relacionado apenas ao ganho de mobilidade das cadeias poliméricas adjacentes de pectina devido à quebra das interações secundárias polímero-NPS. Esse aumento pode estar relacionado à fusão do PCL, a qual ocorreu ser por volta de 60°C. Com a fusão, as NPPCL poderiam ser desfeitas, o que resultaria na quebra de parte das interações secundárias (polímero—NPS).

### 5.3.4 - Propriedades Mecânicas

As propriedades mecânicas de tensão máxima (TM) e alongação na ruptura (ER) foram avaliados para os filmes de pectina (PA e PB) com e sem NPPCL e estão organizados na Figura 5.28.

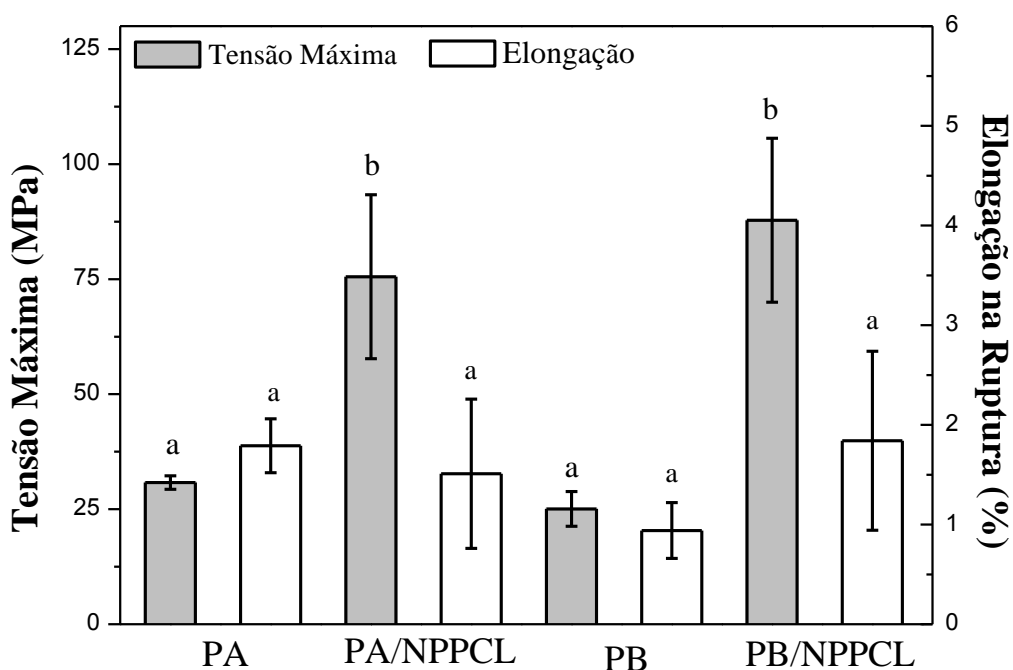


FIGURA 5. 28: Tensão máxima e alongação na ruptura dos nanocompósitos de pectinas de alto (PA) e baixo (PB) grau de metoxilação adicionados de nanopartículas de quitosana (NPPCL). As letras sobrescritas a, b indicam significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0.05$ ).

A diferença no GM da pectina não influenciou nos diferentes valores de TM e ER ( $p>0,05$ ). Sendo que no caso dos valores de ER da PB foi menor, contudo os valores de ER foram estatisticamente iguais ( $p>0,05$ ). A adição de NPPCL incrementou significativamente os valores de TM em comparação com os filmes controle de pectina (PA e PB) ( $p>0,05$ ). Contudo, se comparados os valores de TM para os dois nanocompósitos, estes são iguais entre si ( $p>0,05$ ). No caso da pectina PA, o incremento foi de mais de 50% se comparado com o filme controle PA. O incremento mais significativo foi para os filmes de PB/NPPCL, cujo o incremento na propriedade mecânica foi maior que 200%. Os resultados obtidos demonstram que as NPPCL reforçaram mecanicamente os filmes de pectina, e que tal incremento foi maior do que o reforço proporcionado pelas NPQS.

O aumento nos valores de TM indicam que as NPPCL interagem de forma mais eficaz com a matriz de pectina. Isso sugere que devido à maior área superficial, haja uma quantidade maior de interações secundárias das NPPCL com as cadeias de pectina, resultando assim uma quantidade maior de energia requerida para romper as interações polímero-NPS, reforçando mecanicamente o filme, como esquematizado na Figura 5.29.

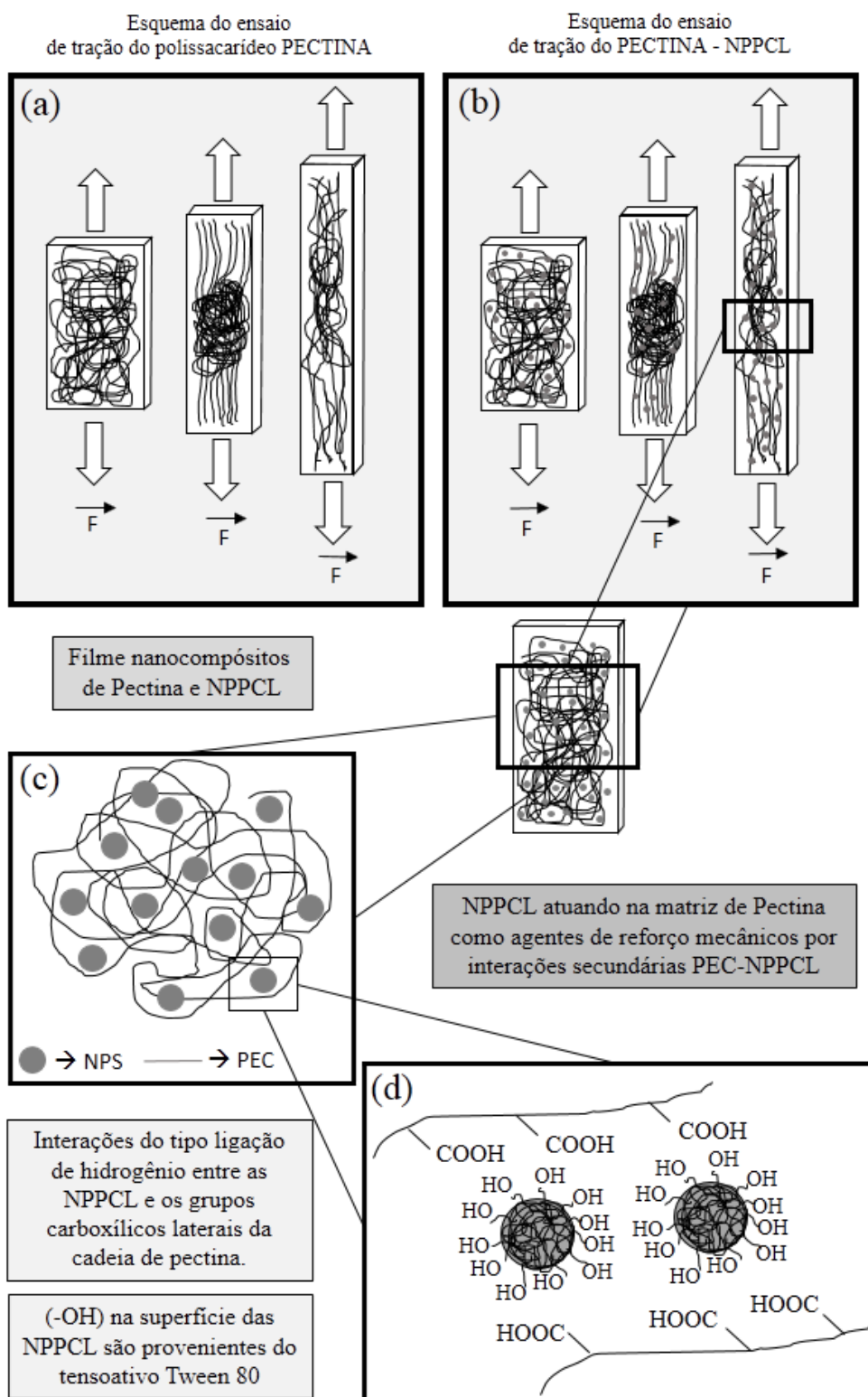


FIGURA 5. 29: Esquema do ensaio de tração para filmes de pectina sem (a) e com (b) nanopartículas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL); dispersão das nanopartículas de poli ( $\epsilon$ -caprolactona) na matriz de pectina (c) e interações secundárias (d) pectina-NPPCL.

Outro fato que deve ser considerado, é a afinidade química da superfície das NPPCL com os grupos funcionais laterais da pectina (Figura 5.29d). O incremento mais significativo para os filmes de pectina PB sugere que as NPPCL estão interagindo de forma mais efetiva com os grupos carboxílicos (pectina PB) do que com os grupos esterificados (pectina PA). Tal suposição confirmaria o desvio na banda de FT-IR dos filmes de pectina e NPPCL discutido no item 5.3.2. As NPPCL revestidas pelo tensoativo possuem, em suas superfícies, hidroxilas provenientes da região hidrofílica do tensoativo (Figura 5.29b). Tais hidroxilas possuem uma afinidade química maior pelos grupos carboxílicos das cadeias laterais da pectina PB do que pelos grupos carbonila dos ésteres das cadeias laterais da pectina PA. No trabalho de MOREIRA et al. (2013) discutiu-se que as NPS de  $Mg(OH)_2$  interagem com os grupos carboxílicos a partir das hidroxilas, o que resultou em um incremento maior nos valores de TM, sendo maior para a pectina PB.

Em contraste, os valores de ER são pequenos e não sofreram variação ( $p > 0,05$ ), o que demonstra que a matriz é rígida e não flexível. Valores maiores de ER indicam que quando submetida à tração, as cadeias poliméricas deslizam umas sobre as outras sem que se rompam, permitindo assim que o material se deforme sem que haja rompimento das cadeias poliméricas e do material como um todo.



### 5.3.5 - MEV: Fraturas criogênica

De forma a identificar a morfologia dos filmes, a homogeneidade, compactação e possíveis imperfeições nos filmes nanocompósitos de pectina e NPPCL, fizeram-se imagens de MEV das fraturas criogênicas dos filmes. A Figura 5.30 compara as fraturas dos filmes controle de pectina (PA e PB) e dos filmes PA/NPPCL e PB/NPPCL.

Uma comparação feita entre os dois tipos de pectina, mostra que a pectina PB possui uma compactação mais efetiva do que os filmes obtidos com a pectina PA.

A fratura do filme PA (Figura 5.30a) apresenta deformações e rachaduras, o que poderiam justificar as menores resistências mecânicas desses filmes (Figura 5.28). Com a adição de NPPCL, nota-se uma matriz mais compacta e sem evidência de poros ou imperfeições, corroborando os incrementos mecânicos obtidos para os nanocompósitos de PA/NPPCL.

Essa mudança também foi verificada para os filmes de pectina PB, entretanto de maneira menos efetiva. As imperfeições evidentes no filme de pectina PB (Figura 5.30b) não são identificadas na fratura do nanocompósito PB/NPPCL, o que sugere que as NPPCL tornam a matriz de pectina mais compacta e homogênea (evidenciando os resultados de TM obtidos para esses nanocompósitos, Figura 5.28). Por fim, os pontos brancos identificados nas Figuras 5.30b e 5.30d não se referem as NPPCL devido à baixa resolução. Isso sugere que esses pontos sejam resíduos da própria fratura feita, uma vez que o material a  $-195\text{ }^{\circ}\text{C}$  é frágil e pode se quebrar em vários pedaços durante a fratura.

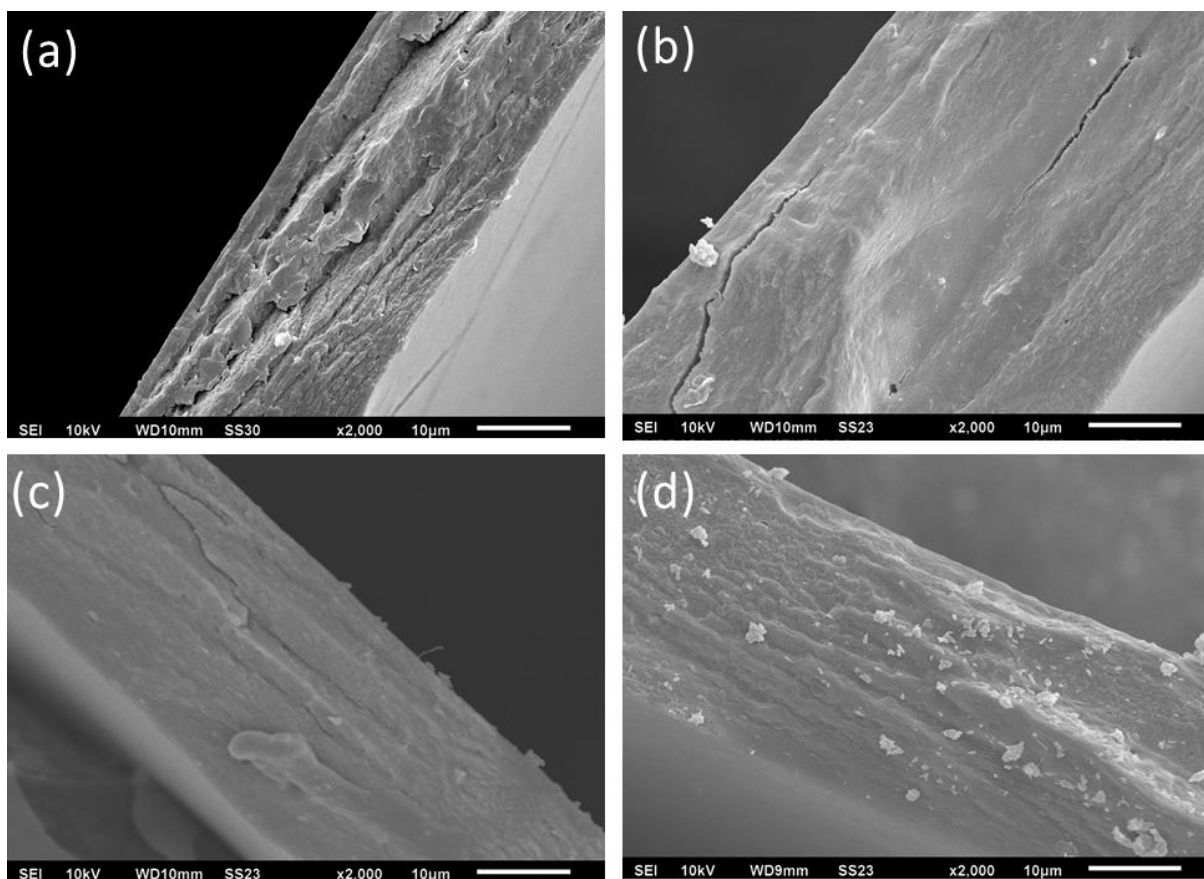


FIGURA 5. 30: MEV filmes controle de pectina (a) de alto (PA) e (b) de baixo (PB) graus de metoxilação; filmes nanocompósitos (c) PA e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e (d) PB e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona).

### 5.3.6 - Permeabilidade ao vapor de água

Os filmes de pectina e NPPCL foram avaliados quanto a suas propriedades de barreira ao vapor de água (WVP). Os resultados obtidos estão apresentados na Figura 5.31. Os valores de WVP não apresentaram mudança significativa ( $p > 0,05$ ), seja pela diferença nas pectinas (PA ou PB) seja pela adição ou não das NPPCL.

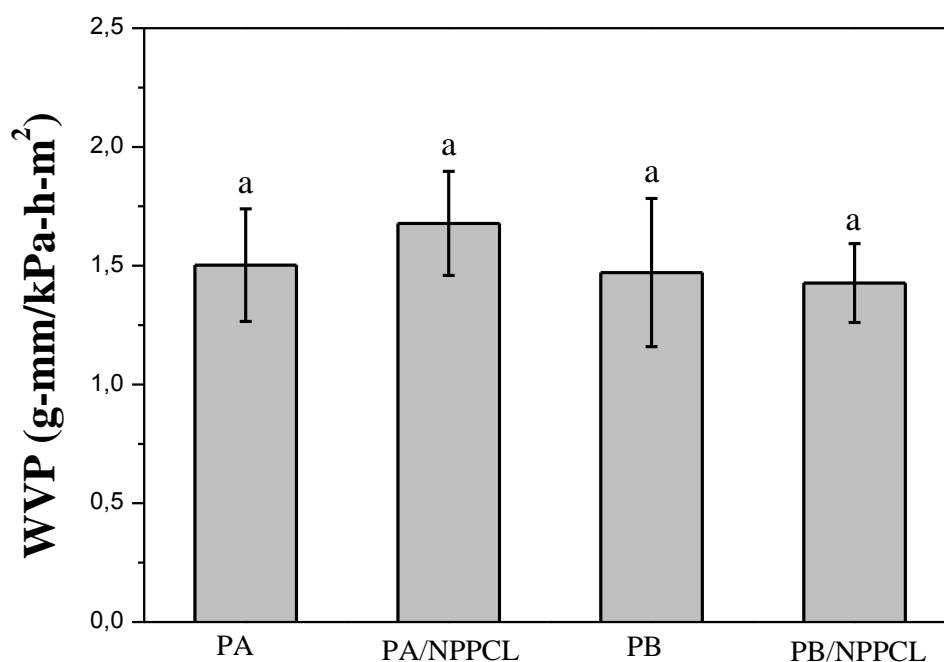


FIGURA 5. 31 Comparativo dos valores de permeabilidade ao vapor de água (WVP) dos filmes de pectina de alto (PA) e de baixo (PB) graus de metoxilação com e sem a adição de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) (NPPCL). A letra sobrescrita a indica significância do desvio padrão nas medidas. Mesmas letras sobrescritas indicam valores que não são diferentes ( $p > 0.05$ ).

A literatura apresenta algumas explicações para os valores de WVP de nanocompósitos. O processo de permeação ao vapor de água pela película do filme, uma película semipermeável, se dá pela difusão do vapor de água e pode ser alterada por alguns fatores relativos às características dos componentes que apresentam efeito plastificante ou hidrofobicidade. Ainda, as variações nos valores de WVP podem estar relacionados ao preenchimento dos poros na matriz do filme e também, ao caminho tortuoso ocasionado pela adição de componentes ao filme.

ESPITIA et al. (2014a) reportaram um aumento nos valores de WVP em filmes de pectina e polpa de açaí, o qual foi relacionado ao efeito plastificante

ocasionado pela adição de óleo essencial de timol. OTONI et al. (2014a) reportaram um decréscimo nos valores de WVP quando nanoemulsões de carvacrol foram adicionadas a matriz de pectina. A explicação para tal efeito se baseou na distribuição homogênea das nanogotículas e no caráter hidrofóbico do óleo essencial de carvacrol.

Além da hidrofobicidade e do efeito plastificante, a compactação do filme devido à adição de NPS, é outra discussão apresentada para a variação nos valores de WVP. MOURA et al. (2009) relacionaram a diminuição dos valores de WVP nos filmes de hidroxipropil metilcelulose à adição de NPQS, que tornou a matriz mais compacta, preenchendo possíveis volumes e poros que facilitaríamos a difusão de água sob o filme.

Ainda, o caminho tortuoso é uma outra vertente que auxilia na discussão das propriedades de barreira de filmes (esquematizado na Figura 5.32). MANGIACAPRA et al. (2006) verificaram uma diminuição na WVP quando adicionaram nanoargilas de montmorilonita (MMT) à matriz de pectina. Tal diminuição estaria relacionada à dificuldade encontrada pelas moléculas de água (Figura 5.32c) para se difundirem (caminho tortuoso) resultado da adição de MMT. YU et al. (2014) em seu trabalho de filmes de pectina PB e carboximetilcelulose (CMC), descreveram uma diminuição nos valores de WVP, quando nanoargilas MMT foram adicionadas à matriz de pectina PB, sugerindo que tal efeito foi causado pelo caminho tortuoso que moléculas de água encontraram para difundir quando as nanoestruturas foram adicionadas.

VARTIAINEM et al. (2010) justificaram o decréscimo nos valores de WVP à dificuldade de difusão de moléculas de água causada pela adição de nanoargilas de aluminossilicato ( $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ ). Ainda em tal trabalho os autores discutiram outros fatores que poderiam interferir nas propriedades de barreira dos filmes. Estes sugeriram que em altos valores de umidade, as nanoargilas tendem entumecer, e assim, dificultar a permeação de vapor de água pelos filmes. Ainda

nesse estudo, os autores discutiram que a difusão de moléculas de água causa o efeito plastificante, inchando a matriz polimérica, o que poderia afetar os valores de WVP.

A aglomeração das NPS poderia também ser outra possível explicação para os resultados mecânicos e de WVP. Yu et al. (2014) reportam um aumento nos valores de WVP e decréscimo na resistência mecânica dos filmes. Esse aumento ocorreu quando a concentração de nanoargilas MMT na matriz de pectina PB aumentou. Segundo os autores, isso foi justificado pela possível aglomeração das nanoargilas, o que facilitaria a permeação de moléculas de água. No caso da matriz de pectina e NPPCL, a aglomeração de partículas justificaria a permeação de moléculas de água, entretanto resultaria em um decréscimo na tensão máxima (Figura 5.28), resultado este, diferente do obtido para os nanocompósitos pectina e NPPCL.

Para o sistema analisado neste trabalho (pectina e NPPCL), uma hipótese poderia ser feita relacionada ao potencial zeta negativo das NPPCL e a carga negativa dos grupos carboxílicos (maioria na PB) e carbonila (maioria na PA) característicos da pectina (Figura 5.32d). Nos filmes controle de PA e PB os grupos carboxílicos (COOH) e carbonila (C=O) apresentam, devido à eletronegatividade do oxigênio, uma densidade eletrônica maior nos átomos de oxigênio, o que resulta em uma carga formal negativa nesta região. No processo de permeação do vapor de água, há uma repulsão entre as moléculas de H<sub>2</sub>O e os grupos COOH e C=O, o que dificultaria a permeação (Figura 5.32d). Os valores inalterados de WVP ( $p < 0,05$ ), quando as NPPCL foram adicionadas, sugerem que devido ao potencial negativo das NPPCL, a repulsão das moléculas de água durante a difusão permaneceu inalterada. Isto contrasta com os nanocompósitos de pectina e NPQS, cujo potencial zeta positivo anulou a repulsão das moléculas de água, facilitando a permeação de vapor de água.

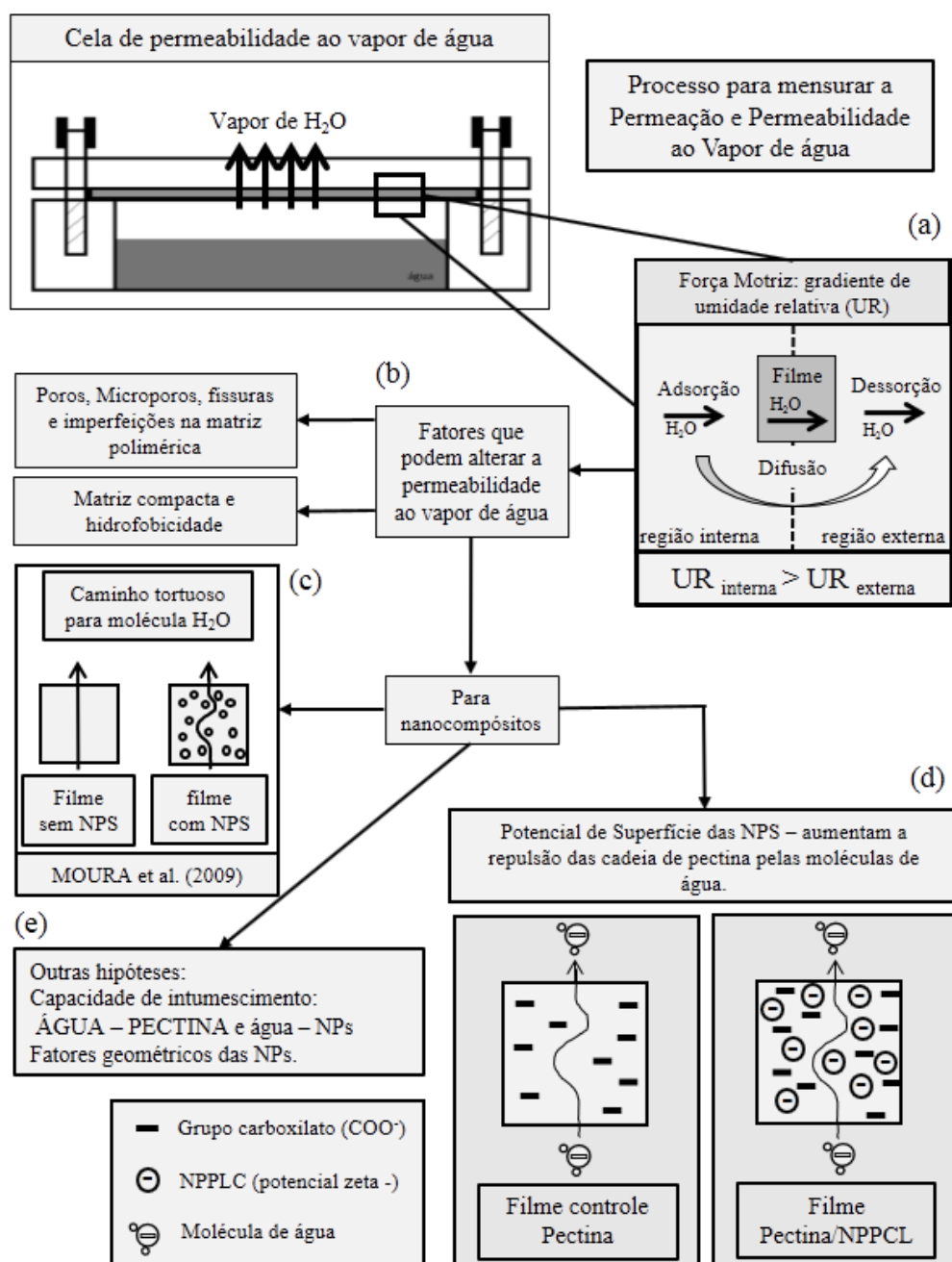


FIGURA 5. 32: (a) representação esquemática do processo de permeação do vapor de água por um filme; (b) fatores que podem afetar os valores de permeabilidade; (c) esquema que representa uma das explicações para a diminuição nos valores da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas são adicionadas; (d) hipótese para os resultados obtidos no presente trabalho; (e) outras hipótese ainda sugeridas que expliquem o comportamento da permeabilidade ao vapor de água quando nanopartículas de quitosana foram adicionadas à matriz de pectina.

Outro fator a considerar, é a existência de tensoativo na superfície das NPPCL. O tensoativo aderido à superfície de NPPCL possui uma região hidrofílica a qual pode interagir com os grupos carboxílicos das cadeias laterais da pectina (o que sugeriria o incremento mecânico verificado para tais nanocompósitos), podendo também interagir com moléculas de água (por ligações de hidrogênio), facilitando a difusão dessas através dos filmes. O tensoativo neste caso, estaria atuando como plastificante, de forma a diminuir a propriedade de barreira do filme.

## CAPÍTULO VI

### 6 - Conclusões Finais

Os resultados obtidos demonstram que tanto as nanopartículas de quitosana quanto as nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) atuaram como agentes de reforço, no tocante das propriedades mecânicas, mantendo as propriedades de barreira e térmicas inalteradas. Esses novos nanocompósitos obtidos mostraram características desejáveis, principalmente as térmicas e mecânicas, podendo ser assim uma alternativa competitiva na substituição dos polímeros sintéticos utilizados em embalagens para alimentos.

As nanopartículas de quitosana foram sintetizadas com tamanhos próximos a 100nm. O potencial zeta dessas nanopartículas foi maior que + 20mV, sugerindo maior estabilidade da suspensão coloidal. As nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) foram sintetizadas e apresentaram tamanhos médios próximos de 120nm, com um potencial zeta próximo de -18mV, indicando grau de estabilidade satisfatório para as suspensões coloidais. A partir dos dados de índice de polidispersividade e da análise estatística dos dados, foi possível obter uma reprodutibilidade das sínteses, garantindo assim partículas com tamanhos homogêneos para todos os nanocompósitos, permitindo assim a comparação entre estes.

Os filmes controles de pectina PA e PB apresentaram características de homogeneidade, continuidade e manuseabilidade. A adição tanto de nanopartículas de quitosana, quanto de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) permitiu a formação de filmes nanocompósitos com as mesmas características qualitativas observadas para os filmes controle. Os nanocompósitos de pectina e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) apresentaram transparência maior que os nanocompósitos de pectina e nanopartículas de quitosana.



As análises de FT-IR indicaram interações entre a quitosana e o tripolifosfato, confirmando a formação das nanopartículas de quitosana, assim como indicaram possíveis interações entre a matriz de pectina e as nanopartículas de quitosana, que resultou no aumento da segunda temperatura de degradação e do valor de tensão máxima, enquanto os valores de temperatura do pico endotérmico diminuíram. As propriedades de barreira não sofreram mudanças, principalmente devido à solubilidade e interação entre a pectina e moléculas de água, uma vez que a pectina consiste de moléculas de carboidratos, cuja afinidade com moléculas de água é grande. Contudo, dentro da significância de diferença dos valores ( $p > 0,05$ ), a adição de nanopartículas de quitosana promoveu um ligeiro aumento na permeabilidade ao vapor de água. Tal aumento foi relacionado ao potencial positivo das nanopartículas que poderiam anular as cargas negativas dos grupos carboxílicos da pectina. Isso diminuiria a repulsão das cadeias da pectina pelas moléculas de água facilitando a difusão destas pela extensão dos filmes.

As análises de FT-IR para as nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) indicaram possíveis interações entre o monômero da poli( $\epsilon$ -caprolactona) e a parte hidrofóbica do agente tensoativo, sugerindo que as nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) estão revestidas por uma camada deste tensoativo. Os espectros de FT-IR dos nanocompósitos de pectina e nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) não demonstraram de maneira conclusiva interações entre as nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e a matriz de pectina. Entretanto, os incrementos nos valores de tensão máxima e o aumento no valor do calor absorvido no pico endotérmico, sugeriram que de alguma forma as nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) estão interagindo com a matriz de pectina, reforçando mecanicamente o filme. As propriedades térmicas desses nanocompósitos demonstraram um aumento nos valores de temperatura de degradação 1 e uma diminuição no valor de temperatura de degradação 2, uma vez que nesta temperatura, a poli( $\epsilon$ -caprolactona) se degrada antes que ocorra a total degradação da pectina. As propriedades de

barreira dos filmes, WVP, não sofreram alterações com a adição de nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) à matriz de pectina.

Os resultados obtidos nesta dissertação indicaram o sucesso na obtenção de nanocompósitos de pectina com nanopartículas de quitosana e de pectina com nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) e que algumas propriedades podem ser melhoradas com a adição das nanopartículas estudadas.

## CAPÍTULO VII

### 7 - Referências Bibliográficas

ABRE - Associação Brasileira de Embalagens , “Embalagens de Plástico verde reduzem desperdício de Alimentos”, disponível em: <http://www.abre.org.br/noticias/embalagens-de-plastico-verde-reduzem-desperdicio-de-alimentos/>, acesso em 5/12/2014.

ABRELPE - Associação Brasileira de Empresas de Limpeza Pública e Resíduos Industriais, “Panorama dos resíduos sólidos no Brasil – 2012”, disponível em <http://www.abrelpe.org.br/Panorama/panorama2012.pdf>., acesso em 05/11/2014.

ABUGOCH, L. E.; TAPIA, C.; VILLAMÁN, M. C.; YAZDANI-PEDRAM, M. & DÍAZ-DOSQUE, M. “Characterization of quinoa protein-chitosan blend films”. *Food Hydrocolloid.*, **25**:879, 2011.

AHMAD, M.; BENJAKUL, S.; PRODPRAN, T. & AGUSTINI, T. W. “Physico-mechanical and antimicrobial properties of gelatina film from the skin of unicorn leatherjacket incorporated with essential oils”. *Food Hydrocolloid.*, **28**:189, 2012.

AIDER, M. “Chitosan application for active bio-based films production and potential in food industry: Review”. *LWT – Food Sci. Technol.*, **43**:837, 2010.

AKHTAR, M. J.; JACQUOT, M.; JASNIEWSKI, J.; JACQUOT, C.; IMRAN, M.; JAMSHIDIAN, M.; PARIS, C. & DESOBRY, C. “Antioxidant capacity and light-aging study of HPMC films functionalized natural plant extract”. *Carbohydr Polym.*, **89**: 1150, 2012.

AL-HASSAN, A. A. & NORZIAH, M. H. “Starch-gelatin edible films: water vapor permeability and mechanical properties as affected by plasticizer”. *Food Hydrocolloid.*, **26**:108, 2012.

ALVES, V. D.; CASTELLÓ, R.; FERREIRA, A. R.; COSTA, N.; FONSECA, I. M. & COELHO, I. M. “Barrier properties of carrageenan/pectin biodegradable composite films”. *Proc. Food Science*, **1**: 240, 2011.

ANITHA, A.; SOWMYA, S.; KUMAR, P. T.; DEEPTHI, S.; CHENNAZHI, K. P.; EHRLICH, H.; TSURKAN, M. & JAYAKUMAR, R. “Chitin and chitosan in selected biomedical applications”. *Prog. Polym. Sci.*, **39**:1644, 2014.

ANSARI, M.; SALAHSHOUR-KORDESTANI, S.; HABIBI-REZAEI, M. & MOVAHEDI, A. A. M. "Synthesis and characterization of acylated polycaprolactone (PCLs) nanospheres and investigation of their influence on aggregation of amyloid proteins". *Macromolecular Sci.*, **54**:71, 2015.

ANTONIOU, J.; LIU, F.; MAJEED, H. & ZHONG, F. "Characterization of tara gum edible films incorporated with bulk chitosan and chitosan nanoparticle: a comparative study". *Food Hydrocolloid.*, **44**:309, 2015.

APPENDINI, P. & HOTCHKISS, J. H. "Review of antimicrobial food packaging". *Innov. Food Sci. Emerg.*, **3**:113, 2012.

ARORA, A. & PADUA, G. W. "Review: nanocomposites in food packaging". *J. Food Sci.*, **75** (1):R43, 2010.

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

ASTM- Standard test methods for water vapor transmission of materials. Standards Designation: E96-80. In *Annual Book of ASTM*, ASTM, 771-778, Philadelphia, PA.

AZEREDO, H. M. C. "Antimicrobial nanostructure in food packaging". *Trends Food Sci. Technol.*, **30**:56, 2013.

AZEREDO, H. M. C. "Nanocomposites for food packaging applications". *Food Res. Int.*, **42**:1240, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; MIRANDA, K. W. E.; ROSA, M. F.; NASCIMENTO, D. M. & MOURA, M. R. de. "Edible films from alginate-acerola puree reinforced with cellulose whiskers". *LWT – Food Sci. Technol.*, **46**: 294, 2012.

AZEREDO, H.M.C. "Películas comestíveis em frutas conservadas por métodos combinados: potencial da aplicação". *Boletim do CEPPA*. Curitiba -PR, **21**: 267, 2003.

BERNAVIDES, S.; VILLALOBOS-CARVAJAL, R. & REYES, J. E. "Physical, mechanical and antimicrobial properties of alginate film: effect of the crosslinking degree and oregano essential oil concentration". *J. Food Eng.*, **110**:232, 2012.

- BILBAO-SÁINZ, C.; AVENA-BUSTILLOS R. J.; WILLIAMS, T. G. & MCHUGH, T. "Nanoemulsion prepared by a low-energy emulsification method applied to edible films". *J. Agric. Food Chem.*, 58 (22):3753, 2010.
- BONILLA, J.; ATARÉZ, L.; VARGAS, M. & CHIRALT, A. "Effect of essential oils and homogenization conditions on properties of chitosan-based films". *Food Hydrocolloid.*, **26**:9, 2012.
- BOURBON A. I.; PINHEIRO A. C.; CERQUEIRA M. A.; ROCHA, CRISTINA M.R.; AVIDES M. C.; QUINTAS, M. A.C. & VICENTE, A. A. "physico-chemical characterization of chitosan-based edible films incorporating bioactive compounds of different molecular weight". *J. Food Eng.*, **106**:111, 2011.
- BROEK, L. A. M. VAN DER.; KNOOP, R. J. I.; KAPPEN, F. H. J. & BOERIU, C. G. "Chitosan films and blends for food packaging material". *Carbohydr. Polym.*, **116**:237, 2015.
- CALVO, P.; REMUNAN-LOPEZ, C.; VILA-JATO, J. & ALONSO, M. "Novel hydrophilic chitosan-polyethylene oxide nanoparticles as protein carriers". *J. Appl. Polym. Sci.*, **63**:125, 1997.
- CAMPOS, A. DE.; TEODORO, K. B. R.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. "Effect of fiber treatments on properties of thermoplastic starch/polycaprolactone/Sisal biocomposites". *Polímeros*, 21 (3):217, 2011.
- CAVARALLO, G.; LAZZARA, G. & MILIOTO, S. "Sustainable nanocomposites based on halloysita nanotubes and pectin/polyethylene glycol blend". *Polym.Degrad. Stabil.*, **98**:2529, 2013.
- CERQUEIRA, M. A.; BOURBON, A. I.; PINHEIRO, A. C.; MARTINS, J. T.; SOUZA, B. W. S.; TEIXEIRA, J. A. & VICENTE, A. A. "Galactomannans use in the development of edible films/coating for fod applications". *Trends Food Sci. Tech.*, **22**:662, 2011.
- CHANG, P. R.; JIAN, R., YU, J. & MA, X. "Fabrication and characterisation of chitosan nanoparticles/plasticised-starch composites". *Food Chem.*, **120**:736, 2010.
- COELHO, M. T. *Pectina: Características e Aplicações em Alimentos*. 2008. 32f. Seminário (Disciplina de Seminários em Alimentos) – Departamento de Ciência dos Alimentos, Curso de Bacharelado em Química de Alimentos, Universidade Federal de Pelotas, Pelotas.

DE'NOBILI, M. D. DE; CURTO, L. M.; DELFINO, J. M.; SORIA, M.; FISSORE, E. N. & ROJAS, A. M. "Performance of alginate films for retention of L-(+)-ascorbic acid". *Int. J. Pharm.*, **450**:95, 2013.

DIAS, A. B.; MÜLLER, C. M. O.; LAROTONDA, F. D.S. & LAURINDO, J. B. "Biodegradable films based on rice starch and rice flour". *J. Cereal Sci.*, **51**:213, 2010.

EINHORN-STOLL, U. & KUNZEK, H. "The influence of storage conditions heat and humidity on conformation, state transitions and degradation behavior of dried pectins". *Food Hydrocolloid.*, **23**:856, 2009.

EINHORN-STOLL, U.; KASTNER, H. & DRUSCH, S. "Thermally induced degradation of citrus pectins during storage – alterations in molecular structure, colour and thermal analysis". *Food Hydrocolloid.*, **35**:565, 2014.

EINHORN-STOLL, U.; KUNZEK, H. & DONGOWSKY, G. "Thermal analysis of chemically and mechanically modified pectins". *Food Hydrocolloid.*, **21**:1101, 2007.

ELSABEE, M. Z. & ABDOU, E. S. "Chitosan based edible films and coating: a review". *Mater. Sci. Eng.*, **C33**:1819, 2013.

ELZEIN, T.; NASSER-EDDINE, M.; DELAITE, C.; BISTAC, S. & DUMAS, P. "FTIR study of polycaprolactone chain organization at interfaces". *J. Colloid. Interface Sci.*, **273**:381, 2004.

ESPITIA, P. J. P.; DU, W.-X.; AVENA-BUSTILLOS, R. J., SOARES, N. F. F., & MCHUGH, T. H. "Edible films from pectin: physical-mechanical and antimicrobial properties – a review". *Food Hydrocolloid.*, **35**:287, 2014a.

ESPITIA, P. J. P.; AVENA-BUSTILLOS, R. DE J.; DU, W-X.; CHIOU, B-S.; WILLIAMS, T. G.; MCHUGH, T. H. & SOARES, N. de F. F. "Physical and antimicrobial properties of açai edible films formulated with thyme essential oil and apple skin polyphenols". *J. Food. Sci.*, **79**(5):M903, 2014b.

FALGUERA, V.; QUINTERO, J. P.; JIMÉNEZ, A.; MUÑOZ, J. A. & IBARZ, A. "Edible films and coatings: structures, active functions and trends in their use". *Trends Food Sci. Tech.*, **22**:292, 2011.

FRANCHETTI, S. M. M. & MARCONATO, J. C. "Biodegradable polymers – a partial way for decreasing the amount of plastic waste". *Quim. Nova.*, **29** (4):811, 2006.

GARCÍA, A. V.; SANTONJA, M. R.; SANAHUJA, A. B. & SELVA, M. DEL C. G. “Characterization and degradation characteristics of poly( $\epsilon$ -caprolactone)-based composites reinforced with almond skin residues”. *Polym. Degrad. Stabil.*, **108**:269, 2014.

GHASEMLOU, M.; KHODAIYAN, F.; OROMIEHIE, A. & YARMAND, M. S. “Development and characterization of a new biodegradable edible film made from keriran, an exopolysaccharide obtained from kefir grains”. *Food Chem.*, **127**:1496, 2011.

GIANCONE, T.; TORRIERI, E.; DI PIERRO, P.; CAVELLA, S.; GIOSAFATTO, V. L. C. & MASI, P. “Effect of surface density on the engineering properties of high methoxyl pectin-based edible films”. *Food Bioprocess Tech.*, **4**:1228, 2011.

GNANASAMBANDAM, R. & PROCTOR, A. “Determination of pectin degree of esterification by diffuse reflectance Fourier transform infrared spectroscopy”. *Food Chem.*, **68**:327, 2000.

GÓMEZ-ESTACA, J.; LACEY, L. DE; LÓPEZ-CABALLERO, M. E.; GÓMEZ-GUILLÉN, M. C. & MONTERO, P. “Biodegradable gelatina-chitosan films incorporated with essential oils as antimicrobial agents for fish preservation”. *Food Microbiol.*, **27**:889, 2010.

GÓMEZ-GUILLÉN, M. C.; PÉREZ-MATEOS, M.; GÓMEZ-ESTACA, J.; LÓPEZ-CABALLERO, E.; GIMÉNEZ, B. & MONTERO, P. “Fish gelatina: a renewable material for developing active biodegradable films”. *Trends Food Sci. Tech.*, **20**:3, 2009.

GYAWALI, R. & IBRAHIM, S. A. “Natural products as antimicrobial agents”. *Food Control.*, **46**:412, 2014.

HAQ, M. A.; HASNAIN, A. & AZAM, M. “Characterization of edible gum cordia film: effects of plasticizers”. *LWT – Food Sci. Technol.*, **55**:163, 2014.

HOSSEINI, S. F.; REZAEI, M.; ZANDI, M. & FARAHMANDGHAVI, F. “Fabrication of bio-nanocomposite films based on fish gelatin reinforced with chitosan nanoparticles”. *Food Hydrocolloid.*, **44**:172, 2015.

HOSSEINI, S. F.; ZANDI, M.; REZAEI, M. & FARAHMANDGHAVI, F. “Two-step method for encapsulation of oregano essential oil in chitosan nanoparticles: preparation, characterization and *in vitro* release”. *Carbohydr. Polym.*, **95**:50, 2013.

IJIMA, M.; NAKAMURA, K.; HATAKEYAMA, T. & HATAKEYAMA, H. "Phase transition of pectin with sorbed water". *Carbohydr. Polym.*, **41**:101, 2000.

IPEA - Instituto de pesquisa econômica aplicada, "Diagnóstico dos Resíduos Sólidos Urbanos – 2012", disponível em <[http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009\\_relatorio\\_residuos\\_solidos\\_urbanos.pdf](http://www.ipea.gov.br/agencia/images/stories/PDFs/relatoriopesquisa/121009_relatorio_residuos_solidos_urbanos.pdf)>, acesso em 10/10/2014.

JIMÉNEZ, A.; FABRA, M. J.; TALENS, P. & CHIRALT, A. "Influence of hydroxypropylmethylcellulose addition and homogenization conditions on properties and ageing of corn starch based films". *Carbohydr. Polym.*, **89**:676, 2012.

KANMANI, P. & RHIM, J. W. "Physicochemical properties of gelatin/silver nanoparticle antimicrobial composite films". *Food Chem.*, **148**:162, 2014.

KAVOOSI, G.; DADFAR, S. M. M. & PURFAD, A. M. "Mechanical, physical, antioxidante, and antimicrobial properties of gelatina films incorporated with thymol for potential use wound dressing". *J. Food. Sci.*, 78(2):E244, 2013.

KHAN, R. A.; SALMIERI, S.; DUSSAUT, D.; SHARMIM, N. & LACROIX, M. "Mechanical, Barrier, and Interfacial properties of biodegradable composite films made of methylcellulose and poly( $\epsilon$ -caprolactone)". *J. Appl. Polym. Sci.*, **123**:1690, 2011.

KRASNIEWSKA, K & GNIEWOSZ, M. "Substances with antibacterial activity in edible films – a review". *Pol. J. Food. Nutr. Sci.*, 62(4):199, 2012.

KÜLKAMP, I. C.; PAESE, K.; GUTERRES, S. S. & POHLMANN, A. R. "Stabilization of lipoic acid by encapsulation in polymeric nanocapsules designed for cutaneous administration". *Quim. Nova.*, 32(8):2078, 2009.

KUORWEL, K. K.; CRAN, M. J.; SONNEVELD, K.; MILTZ, J. & BIGGER, S. W. "Essential oils and their principal constituents as antimicrobial agents for synthetic packaging films". *J. Food. Sci.*, 76(9):R164, 2011.

LAGARON, J. M. & LOPEZ-RUBIO, A. "Nanotechnology for bioplastics: opportunities, challenges and strategies". *Trends Food Sci. Technol.*, **22**:611, 2011.

LAGON-VANZELA, E. S.; NASCIMENTO, P. DO; FONTES, E. A. F.; MAURO, M. A. & KIMURA, M. "Edible coating from native and modified starches retain carotenoids in pumpkin during drying. *LWT – Food Sci. Tech.*, **50**:420, 2013.



LECETA, I.; GUERRERO, P. & CABA, K DE LA. "Functional properties of chitosan-based films". *Carbohyd. Polym.*, **93**:339, 2013.

LIM, J.; YOO, J.; KO, S. & LEE, S. "Extraction and characterization of pectin from Yuza (*Citrus junos*) pomace: a comparison of conventional-chemical and combined physical-enzymatic extractions". *Food Hydrocolloid.*, **29**:160, 2012.

LIU, L.; CAO, J.; HUANG, J.; CAI, Y. & YAO, J. "Extraction of pectins with different degrees of esterification from mulberry branch bark". *Bioresource Technol.*, **101**:3268, 2010.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. DE; AOUADA, F. A. & MATTOSO, L. H. C. "Development of novel guava puree films containing chitosan nanoparticles". *J. Nanosci. Nanotechnol.*, **12**:2711, 2012.

LOREVICE, M. V.; MOURA, M. R. DE. & MATTOSO, L. H. C. "Nanocomposite of papaya puree and chitosan nanoparticles for application in packaging". *Quím. Nova*, 36(6):931, 2014.

LUCAS, E. F.; SOARES, B. G. & MONTEIRO, E. "Caracterização de Polímeros: Determinação de Peso Molecular e Análise Térmica". Rio de Janeiro, 2001.

MA, W.; TANG, C-H.; Yin, S-W.; YANG, X-Q.; WANG, Q.; LIU, F. & WEI, Z-H. "Characterization of gelatina-based edible films incorporated with oil". *Food Res. Int.*, **49**:572, 2012.

MANGIACAPRA, P.; GORRASI, G.; SORRENTINO, A. & VITTORIA, V. "Biodegradable nanocomposites obtained by ball milling of pectin and montmorillonites". *Carbohyd. Polym.*, **64**:516, 2000.

MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. C. H. & ASSIS, O. B. G. "Effect of chitosan nanoparticles and pectin content on mechanical properties and water permeability of banana puree films". *J. Food Sci.*, 78(1):N98, 2012.

MATSAKIDOU, A.; BILIADERIS, C. G. & KISSEOGLOU, V. "Preparation and characterization of composite sodium caseinate edible films incorporating naturally emulsified oil bodies". *Food Hydrocolloid.*, **30**:232, 2013.

MCHUGH, T. H.; AVENA-BUSTILLOS, R. J. & KROCHTA, J. M. "Hydrophilic edible films: modified procedure for water vapor permeability and explanation of thickness effects". *J. Food Sci.*, 58(4):899, 1993.

MCHUGH, T.H. & SENESI, E. “Apple wraps: a novel method to improved the quality and extend the shelf life of fresh-cut apple”. *J. Food Sci.*, 65(3):480, 2000.

MOREIRA, F. K. V.; CAMARGO L. A. DE; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. “Nutraceutically inspired pectin-Mg(OH)<sub>2</sub> nanocomposites for bioactive packaging applications”. *J. Agr. Food Chem.*, **61**:7110, 2013.

MOREIRA, F. K.; MARCONCINI, J. M. & MATTOSO, L. H. C. “Analysis of the influence of composition and processing parameters on the mechanical properties of biodegradable starch/pectin blends”. *Polym. Bull.*, **69**:561, 2012.

MOURA, M. R. DE. Aplicação de nanopartículas em filmes utilizados em embalagens para alimentos. São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Química – UFSCar, 2009b. Tese de doutorado.

MOURA, M. R. DE; AOUADA, F. A. & MATTOSO, L. H. C. “Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid”. *J. Colloid Interf. Sci.*, **321**:477, 2008.

MOURA, M. R. DE; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M. & MATTOSO, L. H. C. “Improved barrier and mechanical properties of hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles”. *J. Food Eng.*, **92**:448, 2009a.

MOURA, M. R. DE; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; WOOD, D. F.; OTONI, C. G. & MATTOSO, L. H. C. “Miniaturization of cellulose fibers and effect of addition on the mechanical and barrier properties of hydroxypropyl methylcellulose films”. *J. Food Eng.*, **104**:154, 2011a.

MOURA, M. R. DE; LOREVICE, M. V.; MATTOSO, L. H. C. & ZUCOLOTTI, V. “Highly stable, edible cellulose films incorporating chitosan nanoparticles”. *J. Food Sci.*, 76 (2):N25, 2011b.

MOURA, M. R. DE; SOUZA, J. R. & MATTOSO, L. H. C. “Preparation of new active edible nanobiocomposite containing cinnamon nanoemulsion and pectin”. *Polímeros*, 24(2):1, 2014.

MOURA, M. R. DE; MATTOSO, L. H. C. & ZUCOLLOTO, V. “Development of cellulose-based bactericidial nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging”. *J. Food Eng.*, **109**:520, 2012.

NUSSINOVITCH, A. "Biopolymer films and Composite Coating". Kasapis, Norton, and Ubbink: Modern Biopolymer Science, ISRAEL, 2009. Elsevier Inc.

OLIVEIRA, L.L.; LACERDA, C. de S.; ALVES, I. J. B. da R.; SANTOS, E. D.; OLIVEIRA, S. de A. & BATISTA, T. S. de A. "Impactos Ambientais causados pelas sacolas plásticas: o caso de campina grande, PB". BioFar., 7(1):88, 2012.

OSORIO, F. A.; MOLINA, P.; MATIACEVICH, S.; ENRIONE, J. & SKURTYS, O. "Characteristics of hydroxy propyl methyl cellulose (HPMC) based edible film developed for blueberry coatings". Proc. Food Sci., 1:287, 2011.

OTONI, C. G.; PONTES, S. F. O.; MEDEIROS, E. A. A. & SOARES, N. F. F. "Edible films from methylcellulose and nanoemulsions of cove bud (*syzygium aromaticum*) and orégano (*origanum vulgare*) essential oils as shelf life extenders for sliced bread". J. Agr. Food Chem., 62:5214, 2014b.

OTONI, C. G.; de MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; CAMILLOTO, G. P.; CRUZ, R. S.; LOREVICE, M. V.; SOARES, N. F. F. & MATTOSO, L. H. C. "Antimicrobial and physical-mechanical properties of pectin/papaya/cinnamaldehyde nanoemulsion edible composite films". Food Hydrocolloid., 41:188, 2014a.

PERALTA-VIDEA, J. R.; ZHAO, L.; LOPEZ-MORENO, M. L.; ROSA, G. DE LA; HONG, J. & GARDEA-TORRESDEY, J. L. "Nanomaterials and the environment: a review for the biennium 2008-2010". J. Hazardous Mater., 186:1, 2011.

PEREDA, M.; AMICA, G. & MARCOVICH, N. E. "Development and characterization of edible chitosan/olive oil emulsion films". Carbohydr. Polym., 87:1318, 2012.

PÉREZ, C. D.; DE'NOBILI, M. D.; RIZZO, S.A.; GERSCHENSON, L. N.; DESCALZO, A. M. & ROJAS, A. M. "High methoxyl pectin-methyl cellulose films with antioxidante activity at a functional food interface". J. Food Eng., 116:162, 2013.

POHLMANN, A. R.; FONSECA, F. N.; PAESE, K.; DETONI, C. B.; CORADINI, K.; BECK, R. C. R. & GUTERRES, S. S. "Poly( $\epsilon$ -caprolactone) microcapsules and nanocapsules in drug delivery". Expert Opin. Drug Deliv., 1, 2013.

ROJAS-GRAU, M. A.; RAYBAUDI-MASSILIA, R. M.; SOLIVA-FORTUNY, R. C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H. & MARTÍN-BELLOSO, O. "Apple puree-alginate edible coating as carrier of antimicrobial agents to prolong shelf-life of fresh-cut apple". *Postharvest Biol. Tec.*, **45**:254, 2007.

SANCHEZ-GARCIA, M. D.; LOPEZ-RUBIO, A. & LAGARON, J. M. "Natural micro and nanobiocomposites with enhanced barrier properties and novel functionalities for food packaging applications". *Trends Food Sci. Tech.*, **21**:528, 2010.

SARTORI, K. S. E. T. & MENEGALLI, F. C. "Films and edible coatings containing antioxidants – a review". *Braz J. Food Tech*, 17(2):98, 2014.

SCHAFFAZICK, S. R.; GUTERRES, S. S.; FREITAS, L. de L. & POHLMANN, A. R. "Physicochemical characterization and stability of the polymer nanoparticle systems for drug administration". *Quim. Nova.*, 26(5):726, 2003.

SHI, W. & DUMONT, M-J. "Review: bio-based films from zein, keratin, pea, and rapeseed protein feedstocks". *J. Master Sci.*, **49**:1915, 2014.

SHIT, S. C. & SHAH, P. M. "Edible polymers: challenges and opportunities". *J. Polym.*, **2014**:1, 2014.

SHUKLA, S. K.; MISHRA, A. K.; AROTIBA, O. A. & MAMBA, B. B. "Chitosan-based nanomaterials: a state-of-art review". *Int. J. Biol. Macromol.*, **59**:46, 2013.

SINGTHONG, J.; Cui, S. T.; NINGSANOND, S. & GOFF H. D. "Structural characterization, degree of esterification and some gelling properties of Krueo Ma Noy (*cissampelos pareira*) pectin". *Carbohydr. Polym.*, **58**:391, 2004.

SIRACUSA, V.; ROCCULI, P.; ROMANI, S. & ROSA, M. D. "Biodegradable polymers for food packaging: a review". *Trends Food Sci. Tech.*, **19**:634, 2008.

SIRVIÖ, J. A.; KOLEHMAINEN, A.; LIIMATAINEN, H.; NIINIMÄKI, J. & HORNI, O. E. O. "Biocomposite cellulose-alginate films: promising packaging materials". *Food Chem.*, **151**:343, 2014.

SONG, F.; TANG, D-T.; WANG, X-L. & WANG, Y-Z. "Biodegradable soy isolate-based materials: a review". *BioMacromolecules.*, **12**:3369, 2011.

SOTHORNVIT, R. & PITAK, N. "Oxygen permeability and mechanical properties of banana films". *Food. Res. Int.*, **40**:365, 2007.

SOUTO, E. B.; SEVERINO, P. & SANTANA, M. H. "Preparation of polymeric nanoparticles from pre-formed polymers – part II". *Polímeros*, 22(1):101, 2012.

STECANELLA, L. A.; TAVEIRA, S. F.; MARRETO, R. N.; VALADARES, M. C.; VIEIRA, M. de S.; KATO, M. J. & LIMA, E. M. "Development and characterization of PLGA nanocapsules of grandisin isolated from *Virola surinamensis*: *in vivo* release and cytotoxicity studies". *Braz. J. Pharm.*, 23(1):153, 2013.

SUNG, S-Y.; SIN, L. T.; TEE, T-T.; BEE, S-T.; RAHMAT, A. R.; RAHMAN, W. A. W. A.; TAN, A-C. & VIKHRAMAN, M. "Antimicrobial agentes for food packaging applications". *Trends Food Sci. Tech.*, **33**:110, 2013.

TONG, Q.; XIAO, Q. & LIM, L-T. "Preparation and properties of pullan-alginate-carboxymethylcellulose blend films". *Food. Res. Int.*, **41**:1007, 2008.

TONGNUANCHAN, P.; BENJAKUL, S. & PRODPRAN, T. "physico-chemical properties, morphology and antioxidante activity of film from fish skin gelatina incorporated with root essential oils". *J. Food Eng.*, **117**:350, 2013.

VALENZUELA, C.; ABUGOCH, L. & TAPIA, C. "Quinoa protein-chitosan-sunflower oil edible film: mechanical, barrier and structural properties". *LWT – Food Sci. Tech.*, **50**:531, 2013.

VARTIAINEN, J.; TAMMELIN, T.; PERE, J.; TAPPER, U. & HARLIN, A. "Biohybrid barrier films from fluidized pectin and nanoclay". *Carbohydr. Polym.*, **82**:969, 2010.

VÁSCONEZ, M. B.; FLORES, S. K.; CAMPOS, C.A; ALVARADO, J. & GERSCHENSON.; L. N. "Antimicrobial activity and physical properties of chitosan-tapioca starch based edible films and coating". *Food Res. Int.*, **42**:762, 2009.

VIMAL, S.; ABDUL MAJEED, S.; TAJU, G.; NAMBI, K. S. N.; SUNDAR RAJ, N.; MADAN, N.; FAROOK, M. A.; RAJKUMAR, T.; GOPINATH, D. & SAHUL HAMEED, A. "Chitosan tripolyphosphate (CS/TPP) nanoparticles: preparation, characterization and application for gene delivery in shrimp". *Acta Tropica.*, **128**:486, 2013.

VIMAL, S.; TAJU, G.; NAMBI, K. N. S.; ABDUL MAJEED, S.; SARATH-BABU, V.; RAVI, M. & SAHUL HAMEED, A. "Synthesis and characterization of CS/TPP nanoparticles for oral delivery of gene in fish". *Aquac.*, **14**:358, 2012.

- WAHIT, U. M.; AKOS, N. I. & LAFTAH, Q. A. "Influence of natural fibers on the mechanical properties and biodegradation of poly(lactic acid) and poly( $\epsilon$ -caprolactone) composites: a review". *Polym. Composite.*, **33**:1045, 2012.
- WANG, X.; SUN, X.; LIU, H.; LI, M. & MA, Z. "Barrier and mechanical properties of carrot puree films". *Food Bioprod. Process.*, **89**:149, 2010.
- WIHODO, M. & MORARU, C. I. "Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of proteins films: review". *J. Food Eng.*, **114**:292, 2013.
- WILLATS, W. G. T.; KNOX, P. & MIKKELSEN, D. "Pectin: new insights into old polymer are starting to gel". *Trends Food Sci. Tech.*, **17**:97, 2006.
- WOODRUFF, M. A. & HUTMATCHER, D. W. "The return of a forgotten polymer – polycaprolactone in 21st century". *Prog. Polym. Sci.*, **35**:1217, 2010.
- YADAV, S.; YADAV, P. K.; YADAV, D. & YADAV, K. D. S. "Pectin lyase: a review". *Process. Biochem.*, **44**:1, 2009.
- YU, W-Y.; WANG, Z-W.; HU, C-Y. & WANG, L. "Properties of low methoxyl pecton-carboxymethyl cellulose based on montmorillonite nanocomposite films". *Int. J. Food Sci. Tech.*, **49**:2592, 2014.
- ZAHEDI, Y.; GHANBARZADEH, B. & SEDAGHAT, N. "Physical properties of edible emulsified films based on pistachio globulin protein and fatty acids". *J. Food Eng.*, **100**:102, 2010.