

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO –CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

BIOEMBALAGENS DE PECTINA CÍTRICA
INCORPORADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ZINCO

Autora: Joelma Saures dos Santos
Orientadora: Prof^ª Dr^ª Geovana Rocha Plácido
Co-orientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário

RIO VERDE – GO
JULHO - 2020

INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO –CAMPUS RIO VERDE
PRÓ-REITORIA DE PESQUISA, PÓS-GRADUAÇÃO E INOVAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE
ALIMENTOS

BIOEMBALAGENS DE PECTINA CÍTRICA
INCORPORADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ZINCO

Autora: Joelma Saures dos Santos
Orientadora: Prof^ª Dr^a Geovana Rocha Plácido
Co-orientador: Prof. Dr. Celso Martins Belisário

Dissertação apresentada, como parte das exigências para obtenção do título de MESTRE EM TECNOLOGIA E ALIMENTOS, no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos do Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – Área de concentração Tecnologia e Processamento de Alimentos.

RIO VERDE – GO
JULHO – 2020

Sistema desenvolvido pelo ICMC/USP
Dados Internacionais de Catalogação na Publicação (CIP)
Sistema Integrado de Bibliotecas - Instituto Federal Goiano

SSA237 Saures dos Santos, Joelma
b BIOEMBALAGENS DE PECTINA CÍTRICA INCORPORADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE ZINCO / Joelma Saures dos
Santos; orientadora Geovana Rocha Plácido; co-
orientadora Celso Martins Belisário. -- Rio Verde,
2020.
111 p.

Dissertação (Mestrado em Pós graduação em Tecnologia
de Alimentos) -- Instituto Federal Goiano, Campus
Rio Verde, 2020.

1. Pós-colheita. 2. Biofilmes. 3. Nanopartículas de
Zinco. 4. Pectina Cítrica. I. Rocha Plácido, Geovana
, orient. II. Martins Belisário, Celso, co-orient.
III. Título.



INSTITUTO FEDERAL

Goiano

Repositório Institucional do IF Goiano - RIIF Goiano
Sistema Integrado de Bibliotecas

TERMO DE CIÊNCIA E DE AUTORIZAÇÃO PARA DISPONIBILIZAR PRODUÇÕES TÉCNICO-CIENTÍFICAS NO REPOSITÓRIO INSTITUCIONAL DO IF GOIANO

Com base no disposto na Lei Federal nº 9.610/98, AUTORIZO o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, a disponibilizar gratuitamente o documento no Repositório Institucional do IF Goiano (RIIF Goiano), sem ressarcimento de direitos autorais, conforme permissão assinada abaixo, em formato digital para fins de leitura, download e impressão, a título de divulgação da produção técnico-científica no IF Goiano.

Identificação da Produção Técnico-Científica

- | | |
|--|---|
| <input type="checkbox"/> Tese | <input type="checkbox"/> Artigo Científico |
| <input checked="" type="checkbox"/> Dissertação | <input type="checkbox"/> Capítulo de Livro |
| <input type="checkbox"/> Monografia – Especialização | <input type="checkbox"/> Livro |
| <input type="checkbox"/> TCC - Graduação | <input type="checkbox"/> Trabalho Apresentado em Evento |
| <input type="checkbox"/> Produto Técnico e Educacional - Tipo: _____ | |

Nome Completo do Autor: Joelma Saures dos Santos

Matrícula: 2018102330740101

Título do Trabalho: BIOEMBALAGENS DE PECTINA CÍTRICA INCORPORADAS COM NANOPARTÍCULAS DE ZINCO

Restrições de Acesso ao Documento

Documento confidencial: Não Sim, justifique: _____

Informe a data que poderá ser disponibilizado no RIIF Goiano: 13/04/ 2021

O documento está sujeito a registro de patente? Sim Não

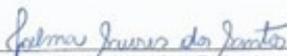
O documento pode vir a ser publicado como livro? Sim Não

DECLARAÇÃO DE DISTRIBUIÇÃO NÃO-EXCLUSIVA

O/A referido/a autor/a declara que:

- o documento é seu trabalho original, detém os direitos autorais da produção técnico-científica e não infringe os direitos de qualquer outra pessoa ou entidade;
- obteve autorização de quaisquer materiais inclusos no documento do qual não detém os direitos de autor/a, para conceder ao Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano os direitos requeridos e que este material cujos direitos autorais são de terceiros, estão claramente identificados e reconhecidos no texto ou conteúdo do documento entregue;
- cumpriu quaisquer obrigações exigidas por contrato ou acordo, caso o documento entregue seja baseado em trabalho financiado ou apoiado por outra instituição que não o Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano.

Rio Verde, 12/04/2021
Local Data


Assinatura do Autor e/ou Detentor dos Direitos Autorais

Ciente e de acordo:


Assinatura do(a) orientador(a)



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
SECRETARIA DE EDUCAÇÃO PROFISSIONAL E TECNOLÓGICA
INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA GOIANO

**INSTITUTO FEDERAL DE EDUCAÇÃO, CIÊNCIA E TECNOLOGIA
GOIANO - CAMPUS RIO VERDE
DIRETORIA DE PESQUISA E PÓS-GRADUAÇÃO
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM TECNOLOGIA DE ALIMENTOS**

**BIOEMBALAGENS DE PECTINA CÍTRICA INCORPORADAS COM
NANOPARTÍCULAS DE ZINCO**

Autora: Joelma Saures dos Santos
Orientadora: Geovana Rocha Plácido

TITULAÇÃO: Mestre em Tecnologia de Alimentos - Área de Concentração em
Tecnologia e Processamento de Alimentos.

APROVADA em 31 de julho de 2020.

Dra. Clarice Aparecida
Megguer
Avaliadora externa
IF Goiano/MO

Dr. Celso Martins Belisário
Avaliador interno
IF Goiano/RV

Dra. Geovana Rocha Plácido
Presidente da banca
IF Goiano/RV

Documento assinado eletronicamente por:

- Clarice Aparecida Megguer, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 14:38:03.
- Celso Martins Belisario, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 13:15:01.
- Geovana Rocha Placido, PROFESSOR ENS BASICO TECN TECNOLOGICO, em 31/07/2020 13:08:39.

Este documento foi emitido pelo SUAP em 13/07/2020. Para comprovar sua autenticidade, faça a leitura do QRCode ao lado ou acesse <https://suap.ifgoiano.edu.br/autenticar-documento/> e forneça os dados abaixo:

Código Verificador: 163254
Código de Autenticação: ae5a79341b



INSTITUTO FEDERAL GOIANO
Campus Rio Verde
Rodovia Sul Goiana, Km 01, Zona Rural, None, RIO VERDE / GO, CEP 75901-970
(64) 3620-5600

"A diferença entre o sonho e a realidade é a quantidade certa de tempo e dedicação"

William Douglas

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente ao meu Deus que confiou em mim esta promessa e que sempre esteve a meu lado para garantir que meu objetivo fosse alcançado.

Gratidão aos meus pais Genilson Barbosa dos Santos e Joana D'arc Saures Barbosa e meu irmão Marciel, que torcem pelo meu sucesso e intercedem em suas orações por mim.

A todos os professores e orientadores, que acompanharam meu percurso ao longo dos últimos anos, eu deixo uma palavra sincera de gratidão, porque sem essa paciência e sabedoria eu jamais seria esta pessoa tão realizada; em especial, à minha professora orientadora Geovana, que, pela confiança e direção, se tornou amiga para a vida. Ao professor Celso, pela orientação, e ao Richard, por todo o apoio, atenção e orientação.

Às amigas Juliane Cristina, Janice Mili, Katyuscya, Aparecida e Marcela, que muito me incentivaram e ajudaram durante todo o mestrado. Aos amigos do laboratório, em especial, July, Glaydson, Rithiele, Rafaela e Tainara, que me ajudaram no dia a dia para o desenvolvimento dos trabalhos. A quem não mencionei, mas que fez parte do meu percurso, eu deixo um profundo agradecimento porque com toda certeza tiveram um papel determinante nesta etapa da minha vida.

Aos laboratórios LABMULTI (Laboratório de Multiusuário) e LABMIC (Laboratório de Microscopia) da Universidade Federal de Goiás e ao CRTI (Centro Regional para o Desenvolvimento Tecnológico e Inovação), ao Laboratório de Pós-Colheita de Produtos Vegetais (IF Goiano – Rio Verde-GO), onde foi feita uma parte das análises.

À banca examinadora, por receber de bom grado o convite para contribuir com a finalização deste trabalho. Ao Instituto Federal Goiano – *Campus* Rio Verde e ao Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, por me terem recebido.

BIOGRAFIA DO AUTOR

Joelma Saures dos Santos, filha de Genilson Barbosa dos Santos e Joana D'arc Saures Barbosa, nascida em Rio Verde, Goiás, no dia 04 de julho de 1993. Graduada em nutrição pela UNIRV- Universidade de Rio Verde em janeiro de 2016. Iniciou a carreira no mesmo ano em uma indústria multinacional, na qual trabalhou como nutricionista de produção, tendo migrado posteriormente para a área clínica, quando teve a oportunidade de coordenar o setor de nutrição do Hospital Presbiteriano Doutor Gordon- HPDG. Em 2020, concluiu o mestrado no Programa de Pós-Graduação em Tecnologia de Alimentos, no Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano- *Campus* Rio Verde, na área de Pós-Colheita e Processamento de Grãos e Vegetal.

RESUMO

SANTOS, JOELMA. SAURES. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano – Campus Rio Verde – GO, julho de 2020. **Bioembalagens de Pectina Cítrica Incorporadas com Nanopartículas de Zinco**. Orientadora: Dra. Geovana Rocha Plácido. Coorientador: Dr. Celso Martins Belisário.

A indústria mostra crescente interesse no desenvolvimento de embalagens visando ao melhoramento da qualidade dos alimentos, redução de perdas durante o transporte e o armazenamento, sustentabilidade, baixo custo e atração do consumidor pelo produto através do *marketing*. Uma boa alternativa são as embalagens biodegradáveis, que não prejudicam o meio ambiente, têm preço acessível e são de fácil obtenção. A agroindústria, através dos restos de cascas e bagaços, gera resíduos em quantidade significativa, ricos em pectina, que ajudam na produção da bioembalagem. Deste modo, o presente estudo objetivou desenvolver bioembalagens de pectina cítrica incorporadas com nanopartículas de zinco e avaliar a pós-colheita do mamão papaya revestido com a solução filmogênica aplicada nas bioembalagens. Foi feita a caracterização dos filmes e determinadas suas características físico-químicas (solubilidade em água e barreira ao vapor de água), físicas (espessura e opacidade) e mecânicas (resistência à tração e porcentagem de alongação na ruptura) e propriedade térmicas. Para o desenvolvimento das bioembalagens, foram utilizados os seguintes tratamentos: T1, tratamento controle (filme de pectina cítrica); T2, tratamento com 0,2% (nanopartícula de zinco e pectina a 3%); e T3, tratamento com 0,4% (nanopartículas de zinco e pectina a 3%). Para a preparação da bioembalagem, foi produzida uma solução filmogênica, adicionando glicerol como plastificante, deixando agitar por 24 h em agitador magnético e secar em temperaturas controladas de $(25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C})$ por 72 h. As mesmas soluções filmogênicas foram preparadas e aplicadas em mamões papaya para avaliação e acompanhamento da

perda de massa, pressão de turgescência, acidez e sólidos solúveis, sob temperatura controlada (60 °C) em BOD, durante 9 dias. Através destas análises, observou-se que as bioembalagens, quando incorporadas com nanopartículas de zinco (NPZ), não influenciaram nas propriedades mecânicas, nem nas propriedades de barreira ao vapor da água. Já o revestimento filmogênico tem potencial e consegue oferecer vida de prateleira mais longa, além de contribuir com as indústrias na redução de perdas de alimentos e dos impactos ambientais causados por embalagens sintéticas.

Palavras-chave: Embalagens ativas. Pectina cítrica. Permeabilidade. Prolongamento da vida útil. Resíduo.

ABSTRACT

SANTOS, JOELMA. SAURES. Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano (Goiano Federal Institute), Goiás State (GO), Rio Verde Campus, July 2020. **Citrus pectin biopackages incorporated with zinc nanoparticles.** Advisor: Prof. Dr. Plácido, Geovana Rocha. Co-advisor: Prof. Dr. Belisário, Celso Martins.

The food industry shows growing interest in the development of packaging, aiming to improve and preserve the food quality, reducing losses during transport and storage, sustainability, low cost, and product attraction to the consumer through marketing. The biodegradable packaging is a good and cheap alternative, easy to obtain, and not harming the environment. Thus, this study aimed to develop citrus pectin biopackages incorporated with zinc nanoparticles, and to evaluate the post-harvest of papaya coated with the filmogenic solution applied in biopackages. The characterization of the films was carried out and determined their physicochemical (water solubility and water vapor barrier), physical (thickness and opacity), and mechanical characteristics (tensile strength and percentage of elongation at break), as well the thermal properties. To develop biopackages, the following treatments were used: (a) T1 - control treatment (citrus pectin film); (b) T2 - treatment with 0.2% (zinc nanoparticle and 3% pectin); and (c) T3 - treatment with 0.4% (zinc nanoparticles and 3% pectin). To prepare the biopackage, the film-forming solution was produced, adding glycerol as a plasticizer, stirring for 24 h with a magnetic stirrer, and drying at controlled temperatures ($25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 5\text{ }^{\circ}\text{C}$) for 72 h. The same filmogenic solutions were prepared and applied to papaya to evaluate and monitor the mass loss, turgor pressure, acidity, and soluble solids, under controlled temperature ($60\text{ }^{\circ}\text{C}$) in Biochemical Oxygen Demand (BOD) for nine days. By these analyzes, it was found that the biopacking has not influenced the mechanical properties, nor the water vapor barrier properties, when incorporated with zinc nanoparticles (NPZ). However, the film-forming coating has potential and can offer a

shelf life, besides contributing to the industries, regarding to reduce food losses and environmental impacts caused by synthetic packaging.

Keywords: Active packaging. Citrus pectin. Permeability. Prolonged service life. Residue.

LISTA DE FIGURAS

		Página
Figura 1	Estrutura química geral da pectina	6
Figura 2	Estrutura da forma wurtzita do óxido de zinco	13
Figura 3	a) Solução para obtenção das nanopartículas de zinco e b) Nanopartículas em pó	24
Figura 4	Desejabilidade para as propriedades mecânicas dos filmes	26
Figura 5	Filmes de pectina cítrica adicionados com nanopartículas de zinco. a) filme controle b) filme com 0,2 g de nanopartículas de zinco e c) filme com 0,4 g de nanopartículas de zinco	27
Figura 6	Análise de solubilidade em água	30
Figura 7	Bioembalagem a) filme de pectina cítrica sem nanopartículas e b) filme com nanopartículas	32
Figura 8	Microestrutura de superfície de filmes T1 (tratamento controle); T2 (filme de pectina com NPZ a 0,2%) e T3 (filme de pectina com NPZ a 0,4%) com aumento de 100 x e 1000x	34
Figura 9	T1 (espectro de infravermelho do filme de pectina cítrica comercial); T2 (espectro de infravermelho do filme de pectina de NPZ a 0,2%) e T3 (espectro de infravermelho do filme de pectina de NPZ a 0,4%)	37
Figura 10	Comportamento reológico das soluções filmogênicas viscosidade x taxa de deformação a 25°; T1 é o filme de pectina cítrica comercial; T2 é o filme de pectina de NPZ a 0,2%; e T3 é o filme de pectina de NPZ a 0,4%	38
Figura 11	Viscosidade x taxa de deformação a 25 °C. T1 (filme de pectina	39

	cítrica comercial) T2 (filme de pectina de NPZ a 0,2%) e T3 (filme de pectina de NPZ a 0,4%).....	
Figura 12	Comportamento reológico das soluções filmogênicas viscosidade x taxa de deformação a 25 °C e 40 °C. T1 é o filme de pectina cítrica comercial; T2, o filme de pectina de NPZ a 0,2% e; T3, o filme de pectina de NPZ a 0,4%.....	40
Figura 13	Perda de massa (%) dos mamões revestidos com PCC e pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C) amostra T1 (0 de nanopartículas de zinco), T2 (0,2 de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4 de nanopartículas de zinco), em função do tempo...	51
Figura 14	Acidez titulável (%) dos mamões revestidos com PCC e pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C) amostra, T1 (apenas com imersão filmogênica), T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do tempo de armazenamento.....	52
Figura 15	Pressão de turgescência dos mamões revestidos com PCC e pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C) amostra T1 (com solução filmogênica) T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do armazenamento.....	53
Figura 16	Sólidos solúveis em mamões revestidos com PCC e pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C) amostra T1 (com imersão filmogênica); T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do tempo.....	54

LISTA DE TABELAS

	Página	
Tabela 1	Ensaio mecânico dos filmes de pectina cítrica obtidos pelo delineamento central composto rotacional	25
Tabela 2	Médias \pm desvio padrão da gramatura dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)	33
Tabela 3	Médias \pm desvio padrão da espessura dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)	33
Tabela 4	Médias \pm desvio padrão da solubilidade em água dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)	34
Tabela 5	Médias \pm desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)	36
Tabela 6	Médias \pm desvio padrão da permeabilidade ao vapor de água (PVA)	37
Tabela 7	Parâmetros reológicos do modelo de Newton e Lei da Potência nas temperaturas de 25 °C e 40 °C	41
Tabela 8	Teste de Tukey para acidez titulável	51
Tabela 9	Teste de Tukey entre tratamentos para a Pressão de Turgescência	52

SIGLAS, ABREVIACOES E UNIDADES

AT	⇒	Acidez titulável
Aw	⇒	Atividade de água
°C	⇒	Graus Celsius
E	⇒	Elongamento até a ruptura
FDA	⇒	Food and Drug Administration
FT-IR	⇒	Espectrofotometria por infravermelho
G	⇒	Gramas
GRAS	⇒	Generally Recognized as Safe
L	⇒	Litros
ME	⇒	Módulo de elasticidade
MEV	⇒	Microscopia eletrônica de varredura
mL	⇒	Mililitro
min	⇒	Minutos
Mm	⇒	Milímetro
NaCl	⇒	Cloreto de Sódio
NPZ	⇒	Nanopartículas de zinco
PCC	⇒	Pectina cítrica comercial
pH	⇒	Potencial hidrogeniônico
PVA	⇒	Permeabilidade ao vapor de água
RS	⇒	Resistência à tração
SST	⇒	Sólidos solúveis totais
TM	⇒	Tensão máxima
TR	⇒	Tensão de ruptura
Zn	⇒	Zinco

SUMÁRIO

	Página
1 INTRODUÇÃO	1
2 REVISÃO DE LITERATURA	2
2.1 Pós-colheita do mamão	2
2.2 Embalagem de alimentos	3
2.3 Filmes biodegradáveis	4
2.3.1 Pectina	5
2.3.2 História do surgimento da pectina e estrutura.....	6
2.3.3 Aspectos fisiológicos da pectina e localização.....	7
2.3.4 Aplicação na indústria.....	8
2.4 Nanopartículas	9
2.4.1 Nanotecnologia aplicada em embalagens de alimentos.....	10
2.4.2 Toxicidade relacionada a nanotecnologia.....	11
2.4.3 Regulamento da nanotecnologia em embalagens de alimentos.....	12
2.4.4 Óxido de zinco.....	13
2.5 Referências	14
3 OBJETIVOS	20
4 CAPÍTULO I	21
4.1 Introdução	22
4.2 Metodologia	24
4.2.1 Preparações das nanopartículas de zinco.....	24
4.2.2 Planejamento experimental	24
4.2.3 Preparações das soluções filmogênicas de pectina cítrica incorporadas com nanopartículas de óxido zinco	26
4.2.4 Determinação da espessura dos filmes.....	27

4.2.5	Gramatura.....	27
4.2.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	28
4.2.7	Propriedades mecânicas dos biofilmes	28
4.2.8	Permeabilidades ao vapor de água (WVP)	28
4.2.9	Solubilidade em Água.....	29
4.2.10	Espectrofotometria por infravermelho (FT-IR)	30
4.2.11	Reologia das soluções filmogênicas	30
4.2.12	Análise estatística	32
4.3	Resultados e discussão	32
4.3.1	Produção dos filmes biodegradáveis.....	32
4.3.2	Caracterização dos filmes	32
4.3.3	Gramatura dos filmes	33
4.3.4	Espessura.....	33
4.3.5	Solubilidade	34
4.3.6	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	34
4.3.7	Propriedades mecânicas	35
4.3.8	Permeabilidade ao vapor de água.....	36
4.3.9	Espectrofotometria por infravermelho – transformada de Fourier (FTIR).....	37
4.3.10	Reologia	38
4.4	Conclusão	42
4.5	Referências.....	42
5	CAPÍTULO II	46
5.1	Introdução.....	47
5.2	Material e métodos.....	48
5.3	Avaliações pós-colheita do mamão revestido com pectina cítrica e pectina cítrica incorporada com nanopartículas de zinco	49
5.3.1	Perda de massa.....	49
5.3.2	Acidez titulável	49
5.3.3	Pressão de turgescência.....	49
5.3.4	Sólidos solúveis.....	50
5.4	Resultados e discussão	50
5.4.1	Perda de massa	50
5.4.2	Acidez titulável	51

5.4.3	Pressão de turgescência.....	52
5.4.4	Sólidos solúveis (°Brix).....	53
5.5	Conclusão.....	54
5.6	Referências.....	54
6	CONCLUSÃO GERAL.....	57
	ANEXO	58

1 INTRODUÇÃO

Resíduos sólidos gerados pelas indústrias de alimentos permanecem por centenas e milhares de anos no ambiente, causando não apenas crise ambiental, mas também problema socioeconômico, conseqüentemente trazendo grande impacto para o meio ambiente (RAHMANI *et al.*, 2013 apud LANDIM *et al.*, 2016).

A embalagem é um fator vital na indústria de alimentos. Pesquisas envolvendo produção e caracterização de filmes biodegradáveis vêm aumentando significativamente com a intenção de diminuir o impacto ambiental causado pelo uso de embalagens sintéticas derivadas do petróleo (LUCKACHAN; PILLAI, 2011).

Filmes biodegradáveis de polímeros têm sido considerados uma alternativa para o plástico pela sua excelente biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de alternativa para a indústria, aparecendo também como ferramenta estratégica de marketing para divulgação da marca e do produto, tornando-se um dos fatores que podem contribuir para a decisão de compra pelo consumidor (GUELBERT, *et al.*, 2007). Policassacaídeos, gomas, lipídios estão sendo amplamente utilizados para produção de materiais como filmes biodegradáveis (ZHANG *et al.*; 2013).

Polissacarídeos, gomas e lipídios estão sendo amplamente utilizados para produção de materiais como filmes biodegradáveis (ZHANG *et al.*, 2013).

Embalagens à base de polímeros naturais têm algumas propriedades físico-químicas desfavoráveis, como propriedades de barreira fracas e baixa resistência mecânica, quando comparadas às embalagens tradicionais, dificultando sua utilização. Diante deste motivo, pesquisadores têm buscado a inclusão de materiais nanoestruturados às matrizes biopoliméricas no intuito de melhorar suas propriedades (CERQUEIRA *et al.*, 2011).

Diante do exposto, objetivou-se com este estudo desenvolver bioembalagens de pectina cítrica, incorporadas com nanopartículas de zinco.

2 REVISÃO DE LITERATURA

2.1 Pós-colheita do mamão

A demanda mundial por frutas e hortaliças vem crescendo expressivamente nos últimos anos, com destaque para o mamão (*Carica papaya* L.), umas das mais importantes frutas tropicais cultivadas no mundo, principalmente no Brasil. O mamoeiro é cultivado na quase totalidade do território brasileiro, sendo o Nordeste a maior região produtora, destacando-se o estado da Bahia, seguido pelo Estado do Espírito Santo (IBGE, 2015).

A cultivar ‘Sunrise Solo’, conhecida como mamão papaia, também chamada de mamão Havai ou mamão da Amazônia, produz frutos pequenos, com massa média de 500 g, formato variando do piriforme a ovalado, casca lisa e firme, polpa vermelha alaranjada e cavidade interna estrelada. O mamão tem sua origem na América Tropical, sendo a temperatura média anual de 25 °C ideal para seu cultivo (MAIA; SOUSA; LIMA, 2007). Além disso, em termos de consumo, a produção é mais destinada ao mercado externo e o custo é mais elevado em relação a outras variedades.

O mamão é muito aceito e consumido como fruta fresca devido ao sabor adocicado, polpa levemente perfumada e de coloração variando de amarelo a vermelho.

O mamão é uma fruta altamente perecível pelo seu rápido amadurecimento pós-colheita, portanto, com vida de prateleira relativamente curta, completando o amadurecimento em aproximadamente uma semana sob armazenamento em temperatura ambiente (JACOMINO; BRON; KLUGE, 2003). Neste aspecto, Chitarra, M. e Chitarra, A. (2005) observaram que colheitas precoces antes da completa maturação fisiológica da fruta e tardias, fruta totalmente madura, afetam a qualidade e prejudicam o processo de amadurecimento, afetando a qualidade e causando baixa resistência física, além de perdas quantitativas, permitindo, sobretudo, a ação de

patógenos. O ponto de colheita do mamão geralmente é determinado por características externas subjetivas, como, por exemplo, a mudança de cor na casca, amadurecimento caracterizado pela mudança gradual e desuniforme na cor da casca de verde para amarela, com estrias amarelas partindo da região estilar para a inserção peduncular da fruta (VIEIRA *et al.*, 2000 apud OLIVEIRA *et al.*, 2002).

Estudos também mostram que os hormônios etileno, ácido abscísico, ácido salicílico e brassinosteroides (BR) estão envolvidos na modulação da resposta das plantas ao estresse (SHARMA *et al.*; 2007). Estes compostos atuam como indutores de tolerância, promovendo, inibindo ou modificando os processos fisiológicos das plantas submetidas à deficiência hídrica (GONÇALVES, 2013). No mamoeiro (*Carica papaya* L.), quando aplicado o hormônio BR em mudas submetidas a estresse hídrico, teve aumentada sua tolerância à seca, e as perdas de rendimento foram minimizadas (GOMES *et al.*, 2013).

A podridão do mamão é causada pelo patógeno *Phytophthora* spp., que ataca a parte aérea da planta. Este fungo ataca geralmente frutos maduros, causando podridão e despencamento do fruto, pode causar ainda perda da coloração normal das folhas das plantas infectadas, que apresentam uma tonalidade verde-fosca ou ligeiramente amarelada, mas também pode permanecer mumificado nos ramos, neste caso, as folhas tendem a se curvar para baixo, tornam-se amareladas e caem. Após a queda das folhas, as plantas apresentam seca generalizada e morrem (LUIZ, 2000 apud DIANESE 2006).

Para evitar perdas e aumentar a rentabilidade da cultura, uma solução seria desenvolver variedades que apresentem características de polpa e casca mais resistentes, permitindo, assim, a manutenção da qualidade pós-colheita dos frutos por um período mais prolongado, possibilitando, dessa forma, o transporte dos mamões em longas distâncias. Além disso, práticas como o uso de revestimentos comestíveis, óleos essenciais ou extratos vegetais e embalagens mais adequadas, juntamente com o armazenamento refrigerado, permitem manter a qualidade dos frutos por mais tempo, uma vez que diminuem as perdas por doenças, amadurecimento acelerado e danos causados no transporte (EMBRAPA-SEBRAE, 2019).

2.2 Embalagens de alimentos

As embalagens de alimentos são usadas como estratégias para vantagem

competitiva na indústria de alimentos. Suas funções são a proteção do alimento, conservação a fim de manter a qualidade, segurança, prolongação da vida útil, transmissão de informações de rotulagem e produção, além da conveniência a serviço do consumidor.

As embalagens de alimentos devem oferecer um material que garanta qualidade e segurança alimentar durante a vida útil de prateleira, bem como devem ser de fácil manuseio, baixo custo e colaborar com o meio ambiente, gerando poucos resíduos. O impacto ambiental da produção de embalagens leva em consideração as fontes e os tipos de matérias-primas, a energia utilizada para adquiri-las, produzi-las e utilizá-las).

Na atualidade, pesquisas mostram aperfeiçoamento na preparação de materiais biodegradáveis e de fontes renováveis, procurando manter ou melhorar a qualidade de alimentos embalados e reduzir o impacto causado ao ambiente por embalagens convencionais (LANDIM *et al.*, 2016).

2.3 Filmes biodegradáveis

Filmes e coberturas comestíveis em produtos alimentícios e frutas já são utilizados desde os séculos XII e XIII na China, quando eram empregados para retardar a desidratação e melhorar a aparência (OLIVEIRA *et al.* 2012).

Os filmes biodegradáveis são estruturas membranosas finas pré-formadas, que são aplicadas sobre o alimento, da mesma forma como são aplicados os plásticos sintéticos. Podem ser divididos em comestíveis e/ou biodegradáveis, dependendo dos constituintes utilizados para sua produção (OLIVEIRA *et al.*, 2012; THARANATHAN, 2003).

Ainda que os filmes biodegradáveis sejam utilizados há séculos, apenas a partir da década de 1990 houve acentuado crescimento nos estudos para o desenvolvimento destes filmes. Os filmes plásticos derivados de petróleo ou carvão são amplamente utilizados na embalagem de alimentos pela processabilidade, transparência e viabilidade econômica, porém desencadeiam problemas ambientais pela sua não biodegradabilidade, sendo um desafio no impacto ao meio ambiente (GAVA; SILVA; FRIAS, 2009). Os Estados Unidos têm se destacado no estudo dos filmes biodegradáveis. Na Europa, são utilizados filmes biodegradáveis em produtos

alimentícios como filmes de amido de milho usados como barreira contra gordura em produtos de confeitaria, embalagens de manteiga e margarina ou ainda para fins não alimentícios, como sacos de lixo à base de amido de milho e trigo, disponíveis nos mercados da Itália, Finlândia e Dinamarca (HAUGAARD *et al.*, 2002).

O Brasil ainda ocupa um espaço muito pequeno no cenário mundial, sendo necessários incentivos para pesquisas na área envolvendo ação eficiente do governo, empresas e universidades capazes de contribuir com o avanço das inovações (APARECIDA *et al.*; 2012).

O custo das embalagens biodegradáveis é maior que o das embalagens tradicionais, como as de polietileno, mas o consumidor, em geral, segue mais consciente quanto à sustentabilidade, optando geralmente por preços mais altos em favor da conservação do meio ambiente. Um ponto a ser lembrado sobre as embalagens biodegradáveis é quanto às propriedades de barreira ao vapor de água, que são inferiores em relação aos tradicionais, sendo necessário estudar a compatibilidade entre o filme e o alimento embalado (RIOUX *et al.*, 2002).

Para a produção destes filmes biodegradáveis, deve-se levar em consideração a adequação da produção em escala industrial, além de pensar na estabilidade de armazenamento e de pesquisas na área que possibilitem desenvolver alternativas à baixa resistência mecânica e à baixa estabilidade em elevadas umidades (MALLI; GROSSMAN; YAMASHITA, 2010).

2.3.1 Pectina

A pectina é uma macromolécula natural complexa do grupo das fibras dietéticas, sendo utilizada como geleificante e estabilizante na indústria de alimentos. Trata-se de um heteropolissacarídeo, que contém predominantemente resíduos de ácido galacturônico. Para a obtenção da pectina na indústria, é feita a solubilização da protopectina do bagaço de maçã e casca de frutos cítricos em condições levemente ácidas, sob aquecimento. Para verificar o rendimento da pectina, observa-se a localização de onde foram extraídos o tecido da planta e o teor de açúcares neutros presentes, determinando as características finais da pectina com influência sobre a qualidade e o rendimento do produto final (CANTERI; MORENO; SCHEER, 2012).

2.3.2 História do surgimento da pectina e estrutura

A primeira citação sobre a pectina vem de um artigo inglês de 1750 sobre a preparação de geleia de maçãs. A pectina, como composto químico, foi descoberta por Vauquelin no ano de 1790, tendo Braconnot dado seguimento no ano de 1824. Braconnot foi o primeiro estudioso a dizer que este composto das frutas era responsável pela formação do gel e sugeriu o nome pectina, proveniente do grego $\pi\eta\chi\tau\omicron\zeta$, que significa espess (BRAVERMAN; BERK, 1976). Até por volta de 1930, a pectina era considerada uma pequena estrutura cíclica, em 1923, Smolenski sugeriu que a pectina era um polímero complexo, comparável à estrutura do amido, porém após ser analisada por raios-X, concordou-se com essa hipótese, indicando ser mais lógica a comparação com a celulose do que com o amido (OWENS *et al.*, 1946).

A primeira produção comercial de um extrato de pectina líquida foi feita em 1908 na Alemanha. Este processo se espalhou rapidamente para os Estados Unidos, onde, em 1913, foi registrada uma patente (US Pat. 1.082,682, 1913). Isso foi seguido por um rápido crescimento da indústria de pectina na América do Norte e, pouco depois, na Europa, em 1924. Em 1930, K. H. Meyer e H. Mark descobriram a formação das cadeias laterais na molécula de pectina e, em 1937, Schneider e Bock estabeleceram finalmente sua fórmula, cuja estrutura é apresentada na Figura 1.

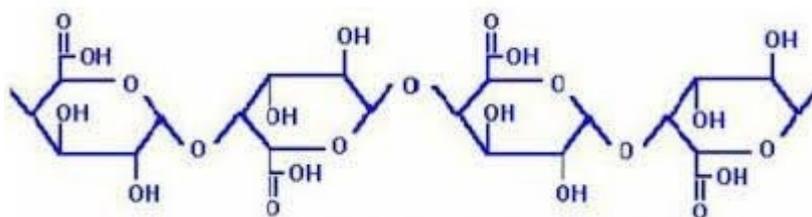


Figura 1. Estrutura química geral da pectina

Fonte: BOBBIO, 1989

A pectina ajuda na adesão entre as células, firmeza e resistência mecânica do tecido. A molécula de pectina é constituída de cadeia principal linear de unidades repetidas de ácido D-galacturônico, ligado covalentemente por ligações α -(1,4), em que os grupos carboxílicos podem ser metil esterificados em diferentes extensões. Em alguns trechos, L- ramnos e se alterna com os resíduos de ácido D-galacturônico em ligações α -(1,2).

A formação do gel é a principal característica funcional da pectina e está associada a características do meio, como pH, sólidos solúveis e concentração de cátions bivalentes e do grau de esterificação da pectina.

Foram desenvolvidos estudos sobre o potencial de uso do bagaço de maçã na recuperação de compostos fenólicos nativos, associados ao escurecimento, para utilização como agentes antioxidantes, resultando numa coloração mais clara da pectina obtida, apontando tendência crescente das indústrias em buscar alternativas que promovam o fechamento da “reciclagem” de um resíduo, com o máximo de aproveitamento, pela maior exploração comercial dos componentes antes considerados subprodutos (SCHIEBER *et al.*, 2003).

A produção regionalizada por pequenos processadores poderia suprir a demanda com custo mais baixo, desde que houvesse incentivo governamental. Entretanto existem algumas barreiras a serem superadas, como o custo, a dificuldade para isolamento da pectina sob a forma de pó em pequena escala e a obtenção de uma gama de pectinas com propriedades específicas, não apenas de um tipo de produto. As principais indústrias mundiais produtoras de pectina, na atualidade, são Cargill, Cítrico, CPKelco, Danisco, Degussa, Herbestreith & Fox, Obipectin e Pektowin Jaslo.

O valor de venda de um quilograma de pectina cítrica de alta metoxilação no Brasil, janeiro de 2011, mostra valorização de mais de 500% em cerca de vinte anos (QUIMIBRAS, 2011).

2.3.3 Aspectos fisiológicos da pectina e localização

A pectina encontra-se na parede celular de vegetais superiores, associada a outros componentes, podendo ser dividida em duas camadas denominadas de camada primária e secundária. Duas amostras estruturais são propostas para a parede celular primária, cuja área de superfície aumenta durante a expansão da célula: a do tipo I é composta principalmente por celulose, xiloglucanas, extensina e pectina (20% a 35%) e a do tipo II é essencialmente celulose, glucoarabinoxilanas e compostos fenólicos e menor proporção de pectina (10%). A parede secundária, estrutura complexa adaptada à função da célula, é formada internamente pela parede primária na diferenciação (MOHNEN, 2008).

Entre as paredes primárias de células, ao redor encontra-se uma estrutura

designada lamela média, formada por molécula de pectina, de alta metoxilação, unidas por meio de ligações cruzadas, com camadas de cadeias de homogalacturonana depositadas subsequentemente em pectinas de células opostas (VINCKEN *et al.*, 2003).

Não se sabe exatamente que fatores envolvem a deposição de pectina durante a formação da parede celular. Os polissacarídeos pécticos são importantes no controle da porosidade da parede, na adesão de células subjacentes e no controle do ambiente iônico da parede celular, além de reforço da parede, aderência intercelular e do crescimento normal em plantas (SOMERVILLE *et al.*, 2004). Outra função está ligada aos mecanismos de defesa vegetal.

2.3.4 Aplicação na indústria

A função da pectina no setor industrial é promover o aumento da viscosidade, estabilizar e proteger os alimentos e bebidas, também sucos, sobremesas frutas e leite. Dentro desta vasta função, também contribui na prevenção de flotação em preparados de frutas, panificação, estabilizante proteico, fornece maciez a partir da textura, aumenta o volume e promove a sinerese (VORAGEN, 2009).

Na farmacologia, a pectina, por conta das suas características estruturais e propriedades reológicas, tem grande potencial, com estudos na área de cinética e hidratação para administração por via oral, ou aplicação tópica e revestimentos de sólidos orais (VILLANOVA; ORÉFICER; CUNHA, 2010). Como uso não alimentício, a pectina serve à produção de uma variedade de produtos especiais, incluindo filmes biodegradáveis e comestíveis, adesivos, substitutos de papel, espumas e plastificantes, agentes de superfície para produtos médicos, materiais para implantes biomédicos e liberação de fármacos (MOHNEN, 2008).

A indústria tem dado atenção ao melhoramento de embalagens por perdas de resíduos das frutas para processamento, favorecendo, assim, economicamente o setor, além de conferir propriedades funcionais e sensoriais ao filme comestível, oferecendo sabor, cor, aroma e propriedades ao produto que utilizam (MARTELLI *et al.*, 2013).

Para melhorar a propriedades de barreira, o método mais frequente é aplicar polímeros naturais com outro polímero como blendas de pectina e amido, ou hidroxipropilmetilcelulose ou quitosana, mas todas essas misturas não mostraram resultados satisfatórios quanto à resistência mecânica e à barreira de água

(SORRENTINO *et al.*, 2009).

Existe um desafio para melhorar as propriedades das embalagens de filmes de pectina utilizando técnica nova através da adição de nanopartículas como agente de reforço, pois, além de melhorar as propriedades do filme, melhora a eficiência da embalagem e o custo-benefício, bem como a capacidade de barreira, resistência mecânica, potencial biotivo e efeitos antimicrobianos e antioxidantes (ARORA; PADUA, 2010).

2.4 Nanopartículas

As nanopartículas são organizadas em sistemas coloidais matriciais ou reservatórios, sendo formadas por diferentes materiais, podendo apresentar variação de tamanho de 5 a 1000 nm (QUINTANAR-GUERRERO *et al.*, 1998). Também apresentam propriedades físico-químicas que as tornam importantes sistemas de liberação, como tamanho reduzido, grande área superficial e diversas características de carga superficial. (MAINARDES *et al.*, 2009; SCHAFFAZICK *et al.*, 2003).

As nanopartículas poliméricas podem ser aplicadas em eletrônicos, materiais condutores, sensores, medicina, biotecnologia, controle da poluição e tecnologia ambiental, indústria de alimentos, entre outros, razão de sua rápida expansão e interesse industrial (NAGAVARMA *et al.*, 2012).

Uma alternativa utilizada para as propriedades de barreira à água e resistência mecânica dos filmes é a adição de compostos a suas matrizes, aumentando a hidrofobicidade, ou seja, a sua capacidade de repelir água, além disso, adicionando óleos essenciais (VALENZUELA; ABUGOCH; TAPIA, 2013). Trabalhos revelaram que a combinação entre nanopartículas e outros biopolímeros resulta em melhoria mecânica, física e de barreira (KANMANI; RHIM, 2014).

As nanopartículas de ZnO foram incorporadas a vários filmes poliméricos para produzir embalagens de nanocompósitos antimicrobianos (ESPITIA *et al.*, 2013; YU *et al.*, 2009). As nanopartículas são quimicamente alteráveis quanto às propriedades físicas, térmicas, mecânicas e elétricas, por isso são indicadas, são constantes ao calor e comumente registradas como seguras (GRAS), sendo aprovadas pela Food and Drug Administration, FDA (SHARON; CHOUDHARY; KUMAR, 2010)

2.4.1 Nanotecnologia aplicada em embalagens de alimentos

A maior categoria das aplicações da nanotecnologia é no setor alimentício, trabalhando com materiais de embalagem de alimentos (MARTINS *et al.*, 2008). Chaudhry *et al.* (2008) têm afirmado que os principais desenvolvimentos na área de embalagens se originam da nanotecnologia, citando:

- a) inclusão de nanomateriais que aperfeiçoam as propriedades de embalagens (flexibilidade, propriedades de barreira a gases, temperatura/umidade estabilidade);
- b) embalagens ativas contendo nanopartículas de óxido metálico ou de metal (por exemplo, prata, óxido de zinco, óxido de magnésio) com propriedades antimicrobianas;
- c) embalagens inteligentes de alimentos, adicionadas de nanossensores para monitorar e relatar as condições dos alimentos; e
- d) nanorrevestimentos como embalagens com propriedades antimicrobianas ou de barreira para superfícies de autolimpeza em instalações de processamento de alimentos.

Com base na ação antimicrobiana das nanopartículas de prata, muitas embalagens ativas foram desenvolvidas para preservar os materiais dentro dos alimentos, inibindo o crescimento microbiano, sendo estas embalagens acrescidas de compósitos de nanop prata, que envolvem a película contendo óxido de zinco para a nano-proteção antimicrobiana dos alimentos (CHAUDHRY *et al.*, 2010).

Um nanocompósito com propriedades antimicrobianas, usando nano-óxido de zinco e óxido de magnésio, foi projetado recentemente pela Universidade de Leeds, comparando com nanopartículas de prata, tendo sido observado que as nanopartículas de zinco e óxido de magnésio devem fornecer soluções para embalagens mais acessíveis e seguras dos alimentos no futuro (CHAUDHRY *et al.*, 2008).

A adição de nanossensores para embalagens de alimentos poderia ser usada para detectar produtos químicos, patógenos e toxinas em alimentos, o que é muito esperado no futuro. Numerosos relatos de pesquisa descrevem métodos de detecção de bactérias, vírus, toxinas e alérgenos usando nanotecnologia (BRODY *et al.*, 2008). O objetivo principal dos nanossensores é reduzir o tempo para a detecção de patógenos de dias para horas ou mesmo minutos, levando em consideração o tempo em microbiologia

de alimentos.

A empresa Agro Micron desenvolveu um spray nanoluminescente que contém uma proteína que denuncia a presença de microrganismos como a Salmonella. No contato do micro-organismo com o spray, desenvolve-se um brilho característico. Quanto maior o brilho, maior a contaminação. Dentro da mesma estratégia, pesquisadores americanos desenvolveram um nanossensor portátil para detectar produtos químicos, patógenos e toxinas em alimentos. Dessa forma, os alimentos poderão ser analisados sem o envio de amostra para os laboratórios. (MARTINS *et al.*, 2008).

Pesquisadores da Universidade da Pensilvânia e do Monell Chemical Sciences Center usaram nanotubos de carbono em escala nanométrica, revestidos com fitas de DNA, para criar nanossensores com habilidades para detectar odores e gostos. Uma fita de DNA serve como sensor e os nanotubos de carbono como transmissores (BRODY *et al.*, 2008).

2.4.2 Toxicidade relacionada a nanotecnologia

A nanotecnologia tem provocado preocupação e causado debates em razão de alguns nanomateriais como nanotubos de carbono e nanopartículas de prata, óxido de silício, óxido de alumínio, dióxido de titânio e zinco, que podem resultar em imprevisíveis problemas de segurança e de risco para a saúde humana. Há uma preocupação com a inalação de nanopartículas pelo fato de essas partículas serem muito pequenas e conseguir vencer as barreiras naturais do aparelho respiratório, podendo ser depositadas e acumuladas nos alvéolos pulmonares, responsáveis pela troca gasosa de oxigênio e gás carbônico com a corrente sanguínea, podendo, portanto, alcançar os pulmões, provocando doenças crônicas como inflamação pulmonar, pneumonia, entre outras (KIM, B. *et al.*, 2003).

Três vias de exposição aos nanomateriais podem ser consideradas em humanos: *inalação*, a rota principal para os trabalhadores em laboratórios e indústrias; *ingestão*, a via predominante para a população em geral, podendo ocorrer de forma indireta pela migração de nanomateriais das embalagens para os alimentos; e *absorção*, via contato com a pele, pela utilização de cosméticos (BRASIL, 2013).

Como existe a preocupação com a exposição a nanopartículas com alimentos,

faz-se necessário conhecer a extensão de migração das nanopartículas da embalagem para os produtos e, caso ocorra essa migração, quais serão os efeitos da ingestão destas nanopartículas no corpo humano. São poucos os estudos sobre migração de nanopartículas de embalagens para os alimentos, por consequência, torna-se difícil avaliar o risco para o consumidor, embora uma cuidadosa avaliação da natureza dos materiais e a aplicação a que se destina possam fornecer uma base para a classificação dos possíveis riscos de forma individual (AVELLA *et al.*, 2005).

Numerosos estudos realizados *in vitro* e *in vivo* com ratos e camundongos mostram um grande número e uma ampla variedade de efeitos adversos graves como atraso no crescimento, malformações, alterações no desenvolvimento e/ou na vida. É muito provável que as propriedades toxicológicas possam variar entre os nano- materiais, por conseguinte, a avaliação de risco sempre deve ser feita de forma isolada (MUNRO *et al.*, 2009).

Para determinar a toxicidade de uma substância nova, ela é estudada com testes toxicológicos orais, toxicidade cutânea, bem como com testes de mutagenicidade, que são realizados em células (CUI *et al.*, 2005). Tanto os benefícios quanto os riscos devem ser transmitidos ao público e deve ficar claro para os consumidores se os benefícios superam os riscos e se estes riscos são aceitáveis. Muitas incertezas permanecem a respeito dos efeitos das nanopartículas sobre a saúde, por isso, as pesquisas devem ter continuidade para investigar sua possível toxicidade.

2.4.3 Regulamentação da nanotecnologia em embalagens de alimentos

A migração de nanopartículas da embalagem para o alimento ainda não pode ser considerada significativa em razão dos poucos estudos desenvolvidos neste setor. Desta forma, não há diretrizes específicas para a nanotecnologia aplicada a embalagens, em que, na maioria dos casos, são utilizadas legislações já vigentes de migração, de maneira geral, de compostos presentes em embalagens plásticas (CHAUDHRY *et al.*, 2008).

No Brasil, a RDC nº 51, de 26 de novembro de 2010, estabelece os critérios de migração para materiais, embalagens e equipamentos plásticos destinados ao contato com alimentos, bem como os simulantes de alimentos para caracterização do tipo de embalagem destinada a cada produto, considerando suas características físico-químicas

e de processamento (BRASIL, 2010). O Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação, criou a Portaria nº 245 em 05 de abril de 2012, que institui o Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologias - SisNano como um dos elementos do Programa Nacional de Nanotecnologia, no âmbito da Estratégia Nacional de Ciência, Tecnologia e Inovação. Esses laboratórios têm como objetivos principais a estruturação da governabilidade para as nanotecnologias, promover maior disponibilidade do conhecimento bem como desenvolver cada vez mais pesquisas neste setor, de forma a promover avanço científico e tecnológico do país (BRASIL, 2012).

Para embalagens de alimentos, atualmente, apenas três nanomateriais foram autorizados: o negro de carbono, o nitreto de titânio e o dióxido de silício. Porém, o nitreto de titânio não pode ser detectável em alimentos, o negro de fumo não pode ser utilizado em níveis superiores a 2,5% m/m de embalagens e, para o dióxido de silício, o limite de migração específica ainda não foi definido (COMMISSION REGULATION, 2011)

O FDA ainda não definiu se os produtos que envolvem aplicações nanotecnológicas são benignos ou prejudiciais (COMMISSION REGULATION, 2011). A agência mantém uma política regulatória de base científica focada no produto e afirma que estudos científicos que comprovem o risco ou a ausência de risco de um produto com aplicações nanotecnológicas são necessários para embasar uma norma regulamentadora. As avaliações técnicas futuras serão específicas, levando em consideração os efeitos biológicos de um dado nanomaterial e seu uso pretendido (FDA, 2014).

2.4.4 Óxido de zinco

O óxido de zinco tem uma energia de gap de cerca de 3,37 e comportamento de semicondutor do tipo n e energia de ligação (cerca de 60 MeV) relativamente grande em temperatura ambiente (SRINIVASAN *et al.*, 2008 apud CARVALHO, 2019). Uma grande parte dessa relação de estrutura de mútua aplicabilidade pode ser conseguida por alterações de síntese e pós-síntese, de tal forma que a morfologia, o tamanho, a união, o volume de células, a tensão, a força e muitas outras características estruturais sejam objeto de grande importância.

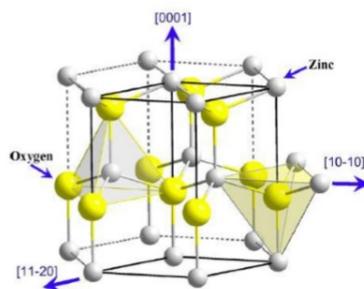


Figura 2 - Estrutura da forma wurtzita do óxido de zinco

Fonte: ZANATTA, 2009.

Em razão da qualidade única do cristal e das suas propriedades eletrônicas, o óxido de zinco é considerado uma escolha excepcional para examinar estrutura dependente do tamanho e medições de rede e de ter preservado considerações prioritárias para promover a atual compreensão das suas características concordantes e sua aplicabilidade. O átomo de zinco está no centro de um tetraedro distorcido, coordenado por quatro oxigênios vizinhos. Esta estrutura proporciona a incorporação de impurezas, contaminantes ou dopantes em seu retículo, que também podem surgir devido a processos de migração de átomos do próprio composto nos interstícios, denominado de defeitos nativos. As propriedades elétricas do óxido de zinco dependem da microestrutura final do material, que pode ser controlada por diversos parâmetros físicoquímicos, tais como processamento utilizado, temperatura de sinterização, taxa de aquecimento e resfriamento e natureza química dos dopantes (ZANATTA, 2009).

2.5 Referências

APARECIDA, B. S. M.; REIS, J. H. O.; SOUZA, C. O.; SANTANA, M. C. C. B.; DRUZIAN, J. I. Tendências tecnológicas de embalagens biodegradáveis através da prospecção em documentos de patentes. **Cadernos de Prospecção**, v.5, n.5, p.132-140, 2012.

ARORA, A.; PADUA, G. M. Review: Nanocomposites in food packaging. **J. Food Sci**, 75, p..43-48, 2010. <https://doi.org/10.1111/j.1750-3841.2009.01456.x>

AVELLA, M.; DE VLIEGER, J. J.; ERRICO, M. E.; FISCHER, S.; VACCA, P.; VOLPE, M. G. Biodegradable starch/clay nanocomposite films for food packaging applications. **Food Chemistry**, 93(3), 467-474, 2005. Disponível em: <http://dx.doi.org/10.1016/j.foodchem.2004.10.024>. Acesso em: dez. 2020.

BOBBIO. Estrutura geral da pectina. 1989. *In*: CAVALHEIRO, C. Universidade Federal da Bahia, Departamento de Medicina Veterinária Preventiva. Disponível em

https://www.researchgate.net/figure/Figura-2-Estrutura-geral-da-pectina-Fonte-BOBBIO-1989_fig2_301564540. Acesso em:

BRASIL. Agência Nacional de Vigilância Sanitária. Resolução nº 51 de 26 de novembro de 2010. Dispõe sobre migração em materiais, embalagens e equipamentos plásticos a entrar em contato com alimentos. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília**. Recuperado em 23 de agosto de 2019. Disponível em: <http://portal.anvisa.gov.br/wps/portal/anvisa/anvisa/home>. Acesso em: 7 abr. 2021.

BRASIL. Ministério da Ciência, Tecnologia e Inovação. Portaria no 245 de 05 de abril de 2012. Instituição do Sistema Nacional de Laboratórios em Nanotecnologia. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília**. Seção I, p.5, 2012.

BRASIL. Projeto de Lei nº 5133/2013 (13 de março). Regulamenta a rotulagem de produtos da nanotecnologia e de produtos que fazem uso da nanotecnologia. **Diário Oficial da República Federativa do Brasil, Brasília**. Recuperado em 09 de dezembro de 2015. Disponível em: <http://www2.camara.leg.br/camaranoticias/noticias/CIENCIA-E-TECNOLOGIA/448069-PROPOSTA-REGULA-ROTULAGEM-DE-NANOMATERAIS.html>. Acesso em: jan. 2020.

BRAVERMAN, J. B. S.; BERK, Z. Braverman's Introduction to the Biochemistry of Foods, **Elsevier**, New York, 1976.

BRODY, A. L.; BUGUSU, B.; JUNG, H.H.; SAND, C. K.; MCHUGH, T. Innovative Food Packaging Solutions. Scientific status summary. **Journal of Food Science**, v.73, n.8, p.1750-3841, 2008.
https://www.researchgate.net/publication/303073859_Innovative_food_packaging_solutions_Scientific_status_summary

CANTERI, M. H. G.; MORENO, L. G. W.; SCHEER, A. de P. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final. **Polímeros**, v.22, n.2, p.149-157, 2012.

CARVALHO, L. M. de. **Síntese de filmes de óxido de zinco dopados com nanopartículas de prata aplicados em sensores de gás**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Mecânica), USP, Faculdade de Engenharia de Bauru, Bauru, SP, 2019. Disponível em: https://repositorio.unesp.br/bitstream/handle/11449/191409/carvalho_lm_me_bauru.pdf?sequence=3&isAllowed=y. Acesso em: 7 abr. 2021.

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/coatings for food applications. **Trend in Food Science & Technology**, v.22, p.662- 671, 2011. <https://doi.org/10.1016/j.tifs.2011.07.002>

CHAUDHRY, Q.; SCOTTER, M.; BLACKBURN, J.; ROSS, B.; BOXALL, A.; CASTLE, L.; AITKEN, R. J.; WATKINS, R. Applications and implications of nanotechnologies for the food sector. **Food additives and contaminants - Part A Chemistry, Analysis, Control, Exposure and Risk Assessment**, v.25, n.3, p.241-258, 2008. DOI:10.1080/02652030701744538

CHITARRA, M. I. F.; CHITARRA, A. B. 2005. **Pós-colheita de frutas e hortaliças: fisiologia e manejo**. 2.ed. rev. amp. 2005. 783 p. il. color. Lavras: Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2005.

COMMISSION REGULATION – EU. (2011, 15 DE JANEIRO). EU no 10/2011. On plastic materials and articles intended to come in contact with food. **Official Journal of the European Union**, 2011. Disponível em: <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=CONSLEG:2011R0010:20111230:EN:PDF>. Acesso em: 29 out. 2019.

CUI, D.; TIAN, F.; OZKAN, C. S.; WANG, M.; GAO, H. Effect of single wall carbon nanotubes on human HEK293 cells. **Toxicology Letters**, v.155, n.1, p.73-85, 2005. <http://dx.doi.org/10.1016/j.toxlet.2004.08.015>. PMID:15585362.

DIANESE, A. de C. Variabilidade e controle de phytophthora palmivora (podridão-do-pé) e controle da varíola (*asperisporium caricae*) do mamoeiro (*Carica papaya*), Tese (Doutorado em Fitopatologia), Universidade de Brasília, Instituto de Ciências Biológicas, Departamento de Fitopatologia. 2006. Disponível em: <https://ainfo.cnptia.embrapa.br/digital/bitstream/item/100350/1/dianese-01.pdf>. Acesso em: 7 abr. 2021.

EMBRAPA - SEBRAE. **Catálogo brasileiro de hortaliças: saiba como plantar e aproveitar 50 das espécies mais comercializadas no país**, 2010. Brasília-DF. Disponível em <http://www.ceasa.gov.br/dados/publicacao/Catalogo%20hortalicas.pdf>. Acesso em: 27 jun. 2019.

ESPITIA, P. J. P.; SOARES, N. F. F.; TEÓFILO, R. F.; COIMBRA, J. S. R.; VITOR, D. M.; BATISTA, R. A.; FERREIRA, S. O.; ANDRADE, N. J.; MEDEIROS, E. A. A. Physical-mechanical and antimicrobial properties of nanocomposite films with pediocin and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymer**, 94, 199-208, 2013.

FOOD AND DRUG ADMINISTRATION (FDA). Guidance for industry considering whether an FDA-regulated product involves the application of nanotechnology. **Contains Nonbinding Recommendations**, 2014. Disponível em: <http://www.fda.gov/RegulatoryInformation/Guidances/ucm257698.htm>. Acesso em: 30 mar. 2019.

GAVA, A. J.; SILVA, C. A. B. da; FRIAS, J. R. G. **Tecnologia de Alimentos. Princípios e aplicações**. Nobel ed. Sao Paulo: 2009.

GOMES. M. M. A.; TORRES NETTO, A.; CAMPOSTRINI, E.; SMITH, R. B.; ZULLO, M. A. T; FERRAZ, T. M.; SIQUEIRA, L. N.; LEAL, N. R; NÚÑEZ-VÁZQUEZ, M. Brassinosteroid analogue affects the senescence in two papaya genotypes submitted to drought stress. **Revista Theoretical and Experimental Plant Physiology**. Campo de Goytacazes 2013, v.25, n.3, p.186-195, 2013.

GONÇALVES; K. S. Aplicação de reguladores vegetais e de fosfito de potássio em mudas de eucalipto submetidas a deficiência hídrica, Botucatu, SP. Júlio de Mesquita Filho. Tese (Doutorado em Agronomia), Universidade Estadual Paulista. 80p. 2013.

GUELBERT, T. F.; GUELBERT, M.; CORREA, M.; LESZCZYNSKI, S. A. C.; GUERRA, J. C. C. A embalagem PET e a reciclagem: uma visão econômica sustentável para o planeta, 2007. *In Anais do XXVII Encontro Nacional de Engenharia de Produção* (p.1-11). Foz do Iguaçu: ANPAD.

HAUGAARD, V. K.; UDSSEN, A. M.; MORTENSEN, G.; HOEGH, L.; PETERSEN, K.; MONAHAN, F. Potential food applications of biobased materials. An EU-concerted action project. **Food Additives and Contaminants**. v.19, p.172-177, 2002.

INSTITUTO BRASILEIRO DE GEOGRAFIA E ESTATISTICA (IBGE). **Produção agrícola municipal**. IBGE, 2015. Disponível em: https://agenciadenoticias.ibge.gov.br/media/com_mediaibge/arquivos/0627a473aaf2e17540aec441cdef0b1.pdf. Acesso em: 7 mar. 2016.

JACOMINO, A. P.; BRON, I. U.; KLUGE, R. A. Avanços em tecnologia pós-colheita de mamão. *In: Martins, D. S. Papaya Brasil: qualidade do mamão para o mercado interno*. Vitória, ES, INCAPER. p.277-289, 2003.

KANMANI, P.; RHIM, J.-W. Properties and characterization of bionanocomposite films prepared with various biopolymers and ZnO nanoparticles. **Carbohydrate Polymers**, 106, 190-199, 2014. doi:10.1016/j.carbpol.2014.02.007

KIM, B.; KIM, D.; CHO, D.; CHO, S. Bactericidal effect of TiO₂ photocatalyst on selected food-borne pathogenic bacteria. *Chemosphere*, 52(1), 277-281, 2003. Disponível em: [http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535\(03\)00051-1](http://dx.doi.org/10.1016/S0045-6535(03)00051-1). PMID:12729712. Acesso em: jan. 2020.

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.26, 2016. <https://doi.org/10.1590/0104-1428.1897>

LUCKACHAN, G. E.; PILLAI, C. K. S. Biodegradable Polymers - A Review on Recent Trends and Emerging Perspectives. **Journal of Polymers and the Environment**, v.19, Issue 3, p. 637-676, 2011.

MAIA, G. A.; SOUSA, P. H. M; LIMA, A. S. Processamento de sucos de frutas tropicais. Fortaleza: **Editora UFC**, 2007.

MAINARDES, R. M.; GREMIÃO, M. P. D.; BRUNETTI, I. L.; DA FONSECA, L. M.; KHALIL, N. M. Zidovudine-loaded PLA and PLA-PEG blend nanoparticles: Influence of polymer type on phagocytic uptake by polymorphonuclear cells. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v.98, p.257-267, 2009.

MALLI, S.; GROSSMAN, M. V. E.; YAMASHITA, F. Filmes de amido: produção, propriedades e potencial de utilização. **Semina: Ciências Agrárias**, v.31, n.1, p.137-156, jan./mar. 2010.

MARTELLI, M. R.; BARROS, T. T.; MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. C. H.; ASSIS, O. B. G.; **J. Food Sci**, 78, N98, 2013.

MARTINS, P. R.; DULLEY, R. D.; RAMOS, S. de F.; NOGUEIRA, E. A. e; BARBOSA, M. Z.; ASSUMPCÃO, R. de; NOGUEIRA JUNIOR, S.; LACERDA, A. L. de S. Nanotecnologias na Indústria de Alimentos. **CD ROM VI Ciclo de Debates em Economia Industrial, Trabalho e Tecnologia – EITT** - São Paulo, PUC, p.1-15, 2008.

MOHNEN, D. Pectin structure and biosynthesis. **Curr Opin Plant Biol**, Jun; v.11, n.3, p.266-77, 2008. doi: 10.1016/j.pbi.2008.03.006.

MUNRO, I. C.; HAIGHTON, L. A.; LYNCH, B. S.; TAFAZOLI, S. Technological challenges of addressing new and more complex migrating products from novel food packaging materials. **Food Additives and Contaminants**, v.26, n.12, p.1534-1546, 2009. <http://dx.doi.org/10.1080/02652030902995277>. PMID:19938328.

NAGAVARMA, B. V. N.; YADAV, H. K. S.; AYAZ, A.; VASUDHA, L. S.; SHIVAKUMAR, H. G. Different techniques for preparation of polymeric nanoparticles - A review. **Asian Journal of Pharmaceutical Clinical Research**, v.5, p.16-23, 2012.

OLIVEIRA, M. A. B. de; VIANNI, R.; SOUZA, G. de; ARAÚJO, T. M. de R. Caracterização do estágio de maturação do papaia ‘Golden’ em função da cor. **Revista Brasileira de Fruticultura**, v.24, n.2, p.569-561, Jaboticabal aug. 2002. <https://doi.org/10.1590/S0100-29452002000200056>

OWENS, H. S.; LOTZKAR, H.; SCHULTZ, T. H.; MACLAY, W. D. - J. AM. CHEM. Soc., 08, p.1628 (1946). PMID:20995001. <http://dx.doi.org/10.1021/ja01212a079>.
In: Scheer, A. de P.; WOSIACKI, G.; MORENO, L.; CANTERI, M. H. G. Pectina: da Matéria-Prima ao Produto Final Pectin: from Raw Material to the Final Product. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v.22, n.2, p.149-157, 2012. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282012005000024>

QUIMIBRAS. **Lista de Preços e Produtos**, 2011. Disponível em: http://www.quimibras.com.br/homepage/produtos/dyne_todos.html. Acesso em: jan. 2020.

QUINTANAR-GUERRERO, D.; ALLÉMANN, E.; FESSI, H.; DOELKER, E. Preparation techniques and mechanisms of formation of biodegradable nanoparticles from preformed polymers. **Drug Development and Industrial Pharmacy**, v.24, p.1113-1128, 1998.

RIOUX, B.; SZABO, P. I.; KADI, A. A.; MATESCUU, M. A.; JUHASZ, J. Structure–properties relationship in cross-linked high amylose starch cast films. **Carbohydrate Polymers**, v.50, n.4, p.371-378, 2002.

SCHAFFAZICK, S. R.; POHLMANN, A. R.; FREITAS, L. L.; GUTERRES, S. S. Caracterização e estabilidade físico-química de sistemas poliméricas nanoparticulados para administração de fármacos. **Química Nova**, v.26, p.726-737, 2003.

SCHIEBER, A.; HILT, P.; STREKER, P.; ENDRESS, H-U.; RENTSCHLER, C.; CARLE, R. **Innovative Food Science & Emerging Technologies**, v.4, Issue 1, p. 99-107, March 2003. [http://dx.doi.org/10.1016/S1466-8564\(02\)00087-5](http://dx.doi.org/10.1016/S1466-8564(02)00087-5)

- SHARMA, P.; BHARDWAJ, R.; ARORA, N.; ARORA, H. K. Effect of 28-homobrassinolide on growth, zinc uptake and antioxidative enzyme activities in *Brassica Juncea L.* seedlings. **Brazilian Journal Plant Physiology**. Rio de Janeiro, v.19, n.3, p.203-207, 2007.
- SHARON, M.; CHOUDHARY, A. K.; KUMAR, R. Nanotechnology in agricultural diseases and food safety, 2010. **Journal of Phytology**, v.2, n.4, p.83-92. Synergismus scyentifica UTFPR, v.6, n.1, p.1-7, 2011.
- SOMERVILLE, C.; BAUER, S.; BRININSTOOL, G.; FACETTE, M.; HAMANN, T.; MILNE, J.; OSBORNE, E.; PAREDEZ, A.; PERSSON, S.; RAAB, T.; VORWERK, S.; YOUNGS, H. - **Science**, 306, p.2206, 2004. PMID:15618507. <http://dx.doi.org/10.1126/science.1102765>.
- SORRENTINO, A.; GORRASI, G.; VITTORIA, V. Potential perspectives of bio-nanocomposites for food packaging applications. **Trends Food Sci Technol** n.18, p.84-95, 2009. DOI:10.1016/j.tifs.2006.09.004
- THARANATHAN, R. N. Biodegradable films and composite coatings: Past, present and future. **Trends in Food Science and Technology**, v.14, n.3, p.71-78, 2003.
- VALENZUELA, C.; ABUGOCH, L.; TAPIA, C. Quinoa protein–chitosan–sunflower oil edible film: Mechanical, barrier and structural properties. **LWT–Food Science and Technology**, v.50, n.2, p.531-537, 2013. DOI:10.1016/j.lwt.2012.08.010
- VILLANOVA, J. C. O.; ORÉFICE R. L.; CUNHA, A. S. Aplicações farmacêuticas de polímeros. **Polímeros** v.20, n.1, p.51, 2010. São Carlos, SP. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282010005000009>
- VINCKEN, J. P.; SCHOLS, H. A.; OOMEN, R. J. F. J.; McCANN, M. C.; ULVSKOV, P.; VORAGEN, A. G. J.; VISSER, R. G. F. If Homogalacturonan Were a Side Chain of Rhamnogalacturonan I. Implications for Cell Wall Architecture. **Plant Physiology**, 132, p.1781, 2003. PMID:12913136. PMCID:1540329. <http://dx.doi.org/10.1104/p.103.022350>
- VORAGEN, A. G. J.; COENEN, G-J.; VERHOEF, R. P.; SCHOLS, H. A. Pectin, a versatile polysaccharide present in plant cell walls. **Springer Nature, Structural Chemistry**, 20, p.263, 2009.
- Yu, J.; Yang, J.; Liu, B.; Ma, X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethyl cellulose sodium nanocomposites, 2009. **Bioresource Technology**, v.100, n.11, 2832-2841. DOI: 10.1016/j.biortech.2008.12.045 PMID: 19217775
- ZANATTA, C. D. S. **Preparação e caracterização de óxido de zinco nanoestruturado**. Universidade Estadual Paulista. São Paulo, p.125. 2009.
- ZHANG, N.; LIU, H.; YU, L.; LIU, X.; ZHANG, L.; CHEN, L.; SHANKS, R. Developing gelatin-starch blends for use as capsule materials. **Carbohydrate Polymers**, v.92, p.455-461, 2013.

3 OBJETIVOS

Constitui **Objetivo Geral** desenvolver filmes biodegradáveis utilizando pectina cítrica comercial, verificando sua eficiência quando adicionadas nanopartículas de zinco, determinar as propriedades físicas, mecânicas e térmicas após aplicação em mamões da espécie papaya, através das soluções filmogênicas, avaliando sua vida útil de prateleira

Os **Objetivos Específicos** são:

- a) produzir nanopartículas de óxido de zinco;
- b) confeccionar bioembalagens de pectina cítrica adicionado a nanopartículas de zinco;
- c) caracterizar o filme quanto às propriedades físicas, mecânicas e térmicas; e
- d) avaliar a vida de prateleira dos mamões imersos em soluções filmogênicas e caracterizar através das análises de perda de massa, pressão de turgência, acidez titulável e sólidos solúveis, comparando com o tratamento controle.

4 CAPÍTULO I

Características tecnológicas de filmes biodegradáveis de pectina cítrica incorporada com nanopartículas de zinco

Resumo

Os consumidores nos últimos anos têm focado na praticidade, sem gerar acúmulos de resíduos, dando destaque às embalagens para alimentos, procurando alternativas para evitar acúmulos de resíduos causados pela sociedade. Uma alternativa para diminuir esses resíduos e reforçar as embalagens com nanopartículas vem sendo fortemente estudada, mostrando potencial de aplicações e contribuição para o desenvolvimento de novos produtos. Objetivou-se com este trabalho verificar a eficiência de filmes de pectina cítrica comercial quando adicionados a nanopartículas de zinco. Foram utilizados três tratamentos, cujas concentrações de pectina se mantiveram constantes a 3% e as concentrações de nanopartículas variaram entre 0%, 0,2% e 0,4%. A síntese das nanopartículas foi feita por irradiação por micro-ondas e, para a confecção da bioembalagem, foi produzida uma solução filmogênica, adicionando glicerol como pastificante. A morfologia foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura. Os resultados obtidos mostram que o método de micro-ondas proporcionou nanopartículas na estrutura. Foram feitas análises físico-químicas, análises de barreira ao vapor d'água e de resistência para avaliar os filmes de pectina cítrica e os filmes de pectina com adição de nanopartículas de zinco. Conclui-se que, quando foi incorporado NPZ em filmes de pectina cítrica, não houve influência nas propriedades mecânicas, nem nas propriedades de barreira ao vapor da água. Os espectros de infravermelho mostraram achatamento nos picos de 1500 cm^{-1} a 1000 cm^{-1} e a solução filmogênica do T1 se adaptou melhor ao modelo de Newton.

Palavras-chave: Embalagens ativas. Microscopia. Morfologia.

4 CHAPTER I

Technological characteristics of biodegradable films of citric pectin incorporated with zinc nanoparticles

Abstract

Consumers in recent years have focused on practicality, highlighting food packaging, looking for alternatives to avoid waste accumulation produced by society. Alternatives to reduce these residues and reinforce the packaging with nanoparticles have been heavily studied, with potential for application and contribution to the development of new products. This paper aimed to verify the efficiency of commercial critical pectin films when zinc nanoparticles are added. Three treatments were carried out in which the pectin concentrations remained constant at 3% and the nanoparticle tools varied between 0%, 0.2%, and 0.4%. The nanoparticles synthesis occurred by microwave irradiation; to produce the biopackage, a film-forming solution was produced adding glycerol as a pastifier. Morphology was evaluated by scanning electron microscopy. The results obtained showed that the microwave method provided nanoparticles in the structure. Analysis of physicochemical properties, water vapor barrier, and of resistance were carried out to evaluate citrus pectin films and films with pectin added with zinc nanoparticles. It is concluded that citrus pectin films do not affect the mechanical properties, nor to water vapor barrier properties, when NPZ was incorporated. The infrared spectra showed a flattening in the peaks of 1500 cm^{-1} to 1000 cm^{-1} and the filmogenic solution of T1 were better suited to the Newton model.

Keywords: Active packaging. Microscopy. Morphology.

4.1 Introdução

Com as mudanças na vida da população nos últimos anos, ocorreram algumas modificações para facilitar a vida das pessoas no cotidiano, com foco na praticidade, já que as pessoas estão cada vez mais ocupadas com suas responsabilidades diárias. Por este motivo, ocorreu aumento nos resíduos gerados, entre eles, podem ser ressaltadas as embalagens para alimentos (LANDIM *et al.*, 2016).

A preocupação e a atenção com o meio ambiente também aumentaram, visto que a sociedade está mais consciente e atenta aos impactos que esse acréscimo de resíduos pode causar ao meio ambiente no curto e longo prazo. Os alimentos são produtos altamente perecíveis, assim, desenvolver algo para a preservação, que seja eficiente e economicamente viável, é um grande desafio para o setor de produtos alimentícios (SILVA, 2011).

Propostas vêm sendo desenvolvidas com a finalidade de trazer alternativas sobre embalagens para diminuir os problemas ambientais, aproveitando para fazer a reciclagem de modo que essas embalagens se degradem naturalmente, também chamadas de embalagens verdes.

O foco das embalagens verdes e das embalagens comestíveis é apresentar uma vida útil longa e de qualidade, com capacidade de rápida decomposição ou até não gerar nenhum resíduo, substituindo, assim, uma parte das embalagens derivadas do petróleo. (BIERHALZ; KIECKBUSCH, 2009).

A ciência vem pesquisando embalagens mais sustentáveis com materiais que apresentam uma degradação mais rápida e que possam ser comestíveis. A maior parte desses materiais é proveniente de polímeros naturais, como os polissacarídeos (amido e pectina), as proteínas (glúten e gelatina) e os lipídeos (ceras e resinas). Essas embalagens podem agir como agentes antioxidantes e antimicrobianos, controlar a migração de água e lipídeos, conforme sua composição (KESTER; FENNEMA, 1986). O custo desses filmes é mais elevado e, por conterem uma espessura fina e flexível, têm baixas propriedades mecânicas (BATISTA; TANADA-PALMU; GROSSO, 2004; CANDÉO *et al.*, 2016).

Para a escolha do revestimento mais adequado, as propriedades funcionais dos filmes devem ser levadas em consideração, pelo fato de não haver filme que seja universal. As propriedades ópticas, que são a cor, brilho e transparência dos filmes, relacionam-se com o visual do produto. O filme deve ter boa resistência mecânica e ser flexível para que assim tenha uma excelente qualidade para ser utilizado em produtos.

Existem dois métodos de aplicação desses filmes. O primeiro dos métodos é feito por revestimento, em que é formada uma película sobre o produto, por meio de uma aspersão; o segundo método é por meio de um filme elaborado, que envolve o alimento. Os dois métodos são utilizados para separar ou conter o alimento. Sendo o filme comestível, na sua composição são envolvidos materiais que devem ser considerados ‘Geralmente reconhecidos como seguros’, do inglês ‘Generally

Recognized as Safe' (GRAS), sendo, assim, alimentos atóxicos e seguros para o uso.

Mediante o exposto, objetivou-se caracterizar os filmes de pectina cítrica incorporados com nanopartículas de zinco em relação às propriedades físico-químicas, mecânicas e às propriedades de barreira ao vapor d'água.

4.2 Metodologia

4.2.1 Preparações das nanopartículas de zinco

As nanopartículas foram preparadas no laboratório de frutas e hortaliças do Instituto Federal Goiano - Campus Rio Verde, tendo sido utilizado o método de irradiação por micro-ondas (Panasonic, 20L, modelo CMA20BBBNA/220W). Para obtenção das nanopartículas de zinco, primeiramente 0,3 M de solução foram preparados pela dissolução de acetato de zinco desidratado em água destilada. O pH da solução foi ajustado a 10 por adição de NaOH 2 M (grau GR da Merck). A solução foi irradiada por 1 hora em micro-ondas doméstico, e o produto resultante foi filtrado, lavado com água destilada e etanol até ficar livre de impurezas. O precipitado foi irradiado por 1 h em forno de micro-ondas, dando um produto branco, e as amostras foram então secas em temperatura ambiente em $25\text{ }^{\circ}\text{C} + -2^{\circ}\text{C}$ por 72 h.

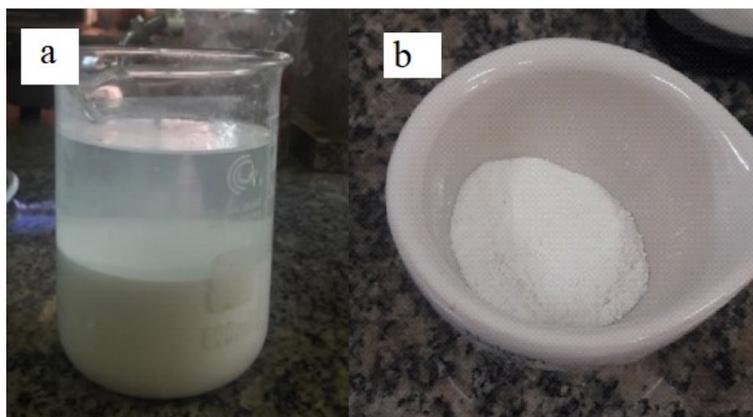


Figura 3 - a) Solução para obtenção das nanopartículas de zinco e b) Nanopartículas em pó
Fonte: A autora (2020.)

4.2.2 Planejamento experimental

A significância de modelo foi determinada por análise de variância (ANOVA),

teste F ($p \leq 0,05$), falta de ajuste (Faj) e coeficiente de determinação múltipla (R2). Coeficientes com significância inferior a 95% foram excluídos do modelo e feito um novo ajuste.

O presente estudo envolveu a otimização simultânea de múltiplas respostas (rendimento e pureza). Por isso, uma metodologia multicritério foi utilizada para a otimização simultânea das variáveis de respostas significativas. A função Derringer (função de desejabilidade) é a metodologia mais usada atualmente para encontrar correlações ótimas entre o número total de respostas analisadas (DERRINGER; SUICH, 1980) Dessa forma, cada resposta y foi convertida em uma função de desejabilidade individual d_i que varia em um intervalo de $0 \leq d_i \leq 1$. Essa transformação permitirá combinar os resultados obtidos de respostas localizadas em diferentes regiões, considerando que foram medidas em diferentes ordens de magnitude. A desejabilidade individual será então combinada para dar a desejabilidade geral (D), usando uma equação geométrica da média $D = \sqrt{d_1 d_2 \dots d_n}$. O processo de otimização simultânea terá como objetivo encontrar os níveis dos fatores que mostraram a máxima desejabilidade geral. Os melhores tratamentos foram definidos pelas propriedades mecânicas dos filmes. (Tabela 1).

Tabela 1 - Ensaios mecânicos dos filmes de pectina cítrica obtidos pelo delineamento central composto rotacional

Tratamento	Pectina %	NPZ %	Tensão máxima na tração/ruptura	Módulo de alongação	Módulo de Young
1	2,00	0,20	13,10	4,70	492,98
2	2,00	0,80	3,86	1,47	326,99
3	4,00	0,20	8,35	4,22	303,42
4	4,00	0,80	3,84	1,63	286,72
5	1,59	0,50	11,90	5,32	471,84
6	4,41	0,50	5,42	2,10	323,63
7	3,00	0,08	8,00	7,74	234,70
8	3,00	0,92	8,91	4,39	345,73
9	3,00	0,50	6,99	2,71	373,86
10	3,00	0,50	10,11	5,75	340,46
11	3,00	0,50	8,90	3,46	363,16
12	3,00	0,50	14,70	12,57	435,52

A Figura 4 apresenta o gráfico de desejabilidade para as propriedades mecânicas dos filmes. Assim, para filmes, são desejáveis maior tração e módulo de alongação e

menor módulo de Young, pois quanto maior esse parâmetro, mais rígido o filme.

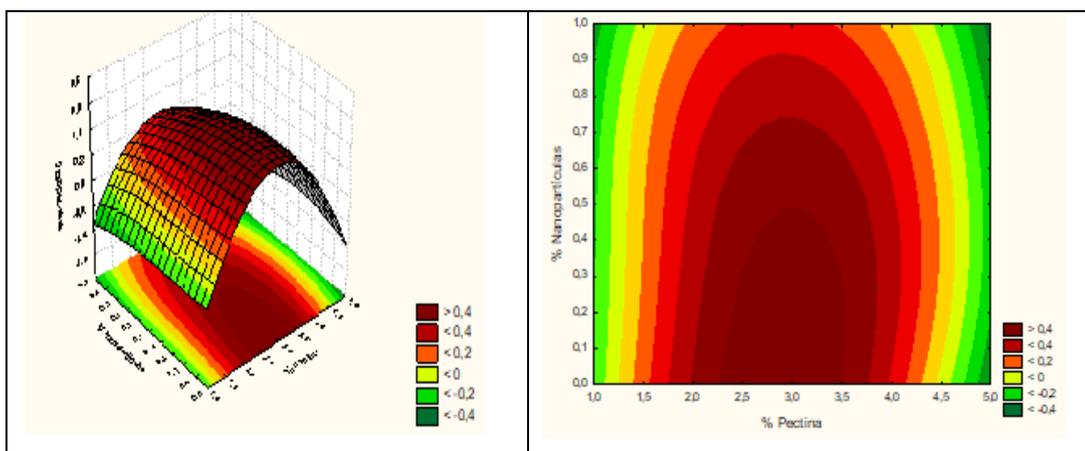


Figura 4. Desejabilidade para as propriedades mecânicas dos filmes

Assim, a condição que apresenta melhores propriedades mecânicas, com base no que foi definido, corresponde aos filmes produzidos com 3% de pectina na faixa de nanopartículas de 0% a 0,4%.

4.2.3 Preparações das soluções filmogênicas de pectina cítrica incorporadas com nanopartículas de oxido zinco

Biofilmes à base de pectina cítrica foram preparados conforme a técnica de casting, que consiste na preparação de solução filmogênica e sua aplicação em um suporte (LÓPEZ *et al.*, 2011; TURBIANI; KIECKBUSCH, 2011 apud SIQUEIRA, 2019). O preparo da solução filmogênica ocorreu de acordo com o delineamento experimental. Após a secagem, os filmes foram armazenados por 72 h em 25 °C + -2 °C para uniformizar o conteúdo na placa. A espessura dos filmes foi controlada pelo volume adicionado na placa de Petri.

Após a avaliação dos filmes elaborados na etapa de teste preliminar (Tabela 1), identificou-se a melhor formulação através das propriedades mecânicas, tendo sido avaliadas a resistência, força e a tração dos filmes. Foram mantidas a concentração de 3% de pectina e a quantidade de NPZ de 0g a 0,4 g/100 g de pectina. Foi preparada uma solução filmogênica pela dissolução de 18 g de pectina cítrica comercial em água destilada, juntamente com 30% do agente plastificante glicerol e adição de nanopartículas de zinco 0 g (T1); 0,2 g/100 g (T2) e 0,4 g/100 g de pectina (T3). A

solução foi mantida sob agitação constante em agitador magnético (Splabor, SP-10206/A) por 24 h para dissolução total. Em seguida, a solução foi deixada em repouso por 1 h para a quebra das bolhas de ar. Posteriormente, foram depositados 60 mL de solução filmogênica em placas de Petri de acrílico com 14 cm de diâmetro. Os filmes foram secos em $25\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$ por 72 h.

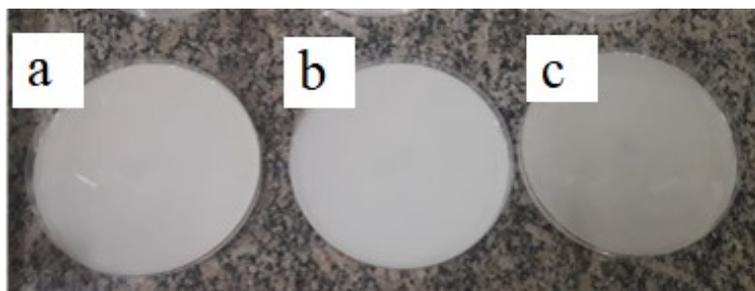


Figura 5 - Filmes de pectina cítrica adicionados com nanopartículas de zinco. a) Filme controle b) Filme com 0,2 g de nanopartículas de zinco e c) Filme com 0,4 g de nanopartículas de zinco

Fonte: A autora (2020)

4.2.4 Determinação da espessura dos filmes

A espessura dos filmes foi estudada em micrômetro digital com resolução de 0,0001 mm (Qualitylabor modelo MEP/Q, Perus,), através da média da espessura em 10 pontos aleatórios do filme (TURBIANI; KIECKBUSCH, 2011 apud SIQUEIRA, 2019).

4.2.5 Gramatura

Foi adotada a norma ASTM D646-96 (2007) para determinação da gramatura e os resultados expressos em g/m^2 . Foram cortados filmes de 2 x 2 cm, pesados em balança analítica [Equação (1)].

$$G(\text{g}/\text{m}^2)=10.000*(p/a) \quad (1)$$

em que G-gramatura; p-peso do filme (g); a-área do filme (cm^2)

4.2.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As análises de microestrutura eletrônica de varredura dos filmes foram obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV) Jeol JSM 7100F com tensão de aceleração de elétrons de 5kV e uma ampliação de 100, 500, 2000 e 5000. Foi observado tamanho da amostra de origem, operando para detecção de elétrons secundários (SED). As análises foram feitas no laboratório CRTI (Centro Regional para desenvolvimento tecnológico e inovação) – Goiânia-GO.

4.2.7 Propriedades mecânicas dos biofilmes

As propriedades mecânicas, resistência à tração (TM), porcentagem de alongamento (EL) e tensão de ruptura dos biofilmes (TR) foram determinadas segundo o método ASTM D882, utilizando uma máquina universal de ensaios Instron, modelo 3367, Grove City, em ambiente climatizado a $25\text{ °C} \pm 1\text{ °C}$ e umidade relativa de $55\% \pm 3\%$. As amostras foram cortadas na dimensão de 8 x 2 cm, pré-condicionadas em dessecadores contendo cloreto de magnésio com umidade de 55% e temperatura entre 25 °C por 48 h. As tiras foram ajustadas ao equipamento com espaço entre os ganchos de 100 mm e tracionadas com velocidade de 12 mm por minuto e carga de 500 N. A resistência à tração foi dada como a força máxima no intervalo dividida pela área transversal inicial da tira de filme, e o alongamento na ruptura, como porcentagem do comprimento original (CHIUMARELLI; HUBINGER, 2014).

4.2.8 Permeabilidades ao vapor de água (WVP)

A análise de permeabilidade ao vapor de água foi feita em triplicata por método gravimétrico à temperatura ambiente, de acordo com ASTM E96-95, a $25\text{ °C} \pm 2\text{ °C}$.

O filme foi acoplado a um copo de teste contendo cloreto de cálcio com 0% de UR, sendo este copo vedado com parafina e colocado em dessecador com umidade relativa de 75% (solução saturada de cloreto de sódio). O peso das cápsulas foi monitorado a cada 24 h por 7 dias (ADILAH *et al.*, 2018; TAPIA-BLACIDO; MAURI; MENEGALLI 2007).

O valor da permeabilidade ao vapor de água foi calculado pela Equação (2):

$$PVA: \frac{\text{ganho de massa}(G) \times \text{tempo}(t^{-1}) \times \text{espessura do filme} (\delta)}{\text{área do filme} (A) \times \text{diferença de pressão parcial}(DPH_2O)} \quad (2)$$

em que:

PVA é a permeabilidade ao vapor de água [(g.mm)/(m².dia.kPa)];

G é a taxa constante de ganho de massa [g/dia];

δ é a espessura inicial do filme [mm];

A é a área exposta do filme [5,02 x 10⁻³ m²]; e

DPH₂O é a diferença de pressão parcial do vapor de água no ambiente próximo às duas faces do filme na temperatura do ensaio [kPa].

4.2.9 Solubilidade em água

A solubilidade em água dos biofilmes foi feita em triplicada por método gravimétrico. Foram cortadas amostras de 2 cm de diâmetro, colocadas para secagem em estufa por 24 h a 105 °C e pesadas em seguida. Após a secagem, as amostras foram imersas em 50 mL de água destilada sob agitação constante e lenta a 25 °C por 24 h. A solução foi filtrada, e o material restante foi seco novamente em estufa a 105 °C, sendo determinada a quantidade de matéria seca não solubilizada (BERTUZZI; ARMADA; GOTTIFREDI, 2007).

O cálculo da solubilidade foi feito utilizando a massa seca inicial e a massa seca final, de acordo com ASTM D644-94 [Equação (3)]:

$$\text{Solubilidade \%} = \frac{MSi - MSf}{MSf} \times 100 \quad (3)$$

em que:

MSi é a massa inicial em [g]; e MSf é a massa final em [g].



Figura 6 - Análise de solubilidade em água

Fonte: A autora (2020).

4.2.10 Espectrofotometria por infravermelho (FT-IR)

A análise do grau de esterificação da pectina cítrica adicionada com nanopartículas de zinco foi feita por meio dos espectros das amostras, obtidos pela técnica de reflexão total atenuada (ATR) no espectrômetro de absorção no infravermelho Bruker Vertex 70, com o acessório PLATINUM ATR UNIT A 225. As amostras foram colocadas sobre uma célula de diamante (2 x 2 mm), operando no modo de reflexão simples, com um ângulo de interação de 45°. O espectro foi adquirido na faixa espectral de 400 a 4000 cm^{-1} , com resolução de 4 cm^{-1} , sendo cada espectro o resultado da média de 64 medidas.

Por meio do uso do software de análise de dados, foram subtraídos os sinais de dióxido de carbono e vapor d'água presentes na atmosfera.

4.2.11 Reologia das soluções filmogênicas

Os parâmetros reológicos das soluções foram obtidos em triplicata, acondicionados na temperatura de 25 °C e 40 °C, com taxa de deformação de 1 a 500 s^{-1} em geometria cone-placa. As amostras foram encaminhadas para o LabMulti–Laboratório Multiusuário de Análises de Textura, Reologia e HPLC da Universidade Federal de Goiânia (UFG) Campus Samambaia, e as análises feitas utilizando os equipamentos com um Reômetro (Physica, MCR101, Ostfildern, Germany), Texturômetro (Texture Analyser, TA-XT Plus, Surrey, England) e outros.

Os valores experimentais de tensão de cisalhamento e da taxa de deformação

foram ajustados pelos modelos reológicos de Newton, Lei da Potência (Ostwald-de-Waelle), Bingham eHerschel-Bulkley.

Para o processamento dos dados experimentais, foi utilizado o software Statistica versão 7 [Equações (4), (5), (6) e (7)] e para todos os modelos foram determinados os parâmetros matemáticos relativos a cada modelo e os parâmetros estatísticos desvios percentuais médios (P), o coeficiente de determinação (R^2) e os gráficos de curva de escoamento e tensão de cisalhamento e viscosidade por taxa de deformação foram obtidos utilizando o Excel.

Lei de Newton:

$$\tau = \mu \cdot \gamma \quad (4)$$

em que:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa);

μ = Viscosidade Newtoniana (Pa.s); e

γ = Taxa de deformação (s⁻¹ ou 1/s).

Lei da Potência (Ostwald-de-Waelle):

$$\tau = K \cdot \gamma^n \quad (5)$$

em que:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa);

γ = Taxa de deformação (s⁻¹);

K = Índice de consistência (Pa.sn); e

n = Índice de comportamento de fluxo (adimensional).

Plásticos de Bingham:

$$\tau = \tau_0 + \eta_\infty \cdot \gamma \quad (6)$$

em que:

τ = Tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 = Tensão de cisalhamento inicial (Pa);

γ = Taxa de deformação (s⁻¹); e

η_∞ = viscosidade plástica (Pa.sn)

Herschel-Bulkley:

$$\tau = \tau_0 + K \cdot \gamma^n \quad (7)$$

em que:

τ =Tensão de cisalhamento (Pa);

τ_0 =Tensão de cisalhamento inicial (Pa);

γ =Taxa de deformação (s⁻¹);

K=Índice de consistência (Pa.sn); e

n=Índice de comportamento de fluxo.

4.2.12 Análise estatística

Os resultados das análises de caracterização dos filmes biodegradáveis foram tratados pela análise de variância (ANOVA) para obtenção das médias e desvio padrão através do programa SISVAR (versão 5.6) e as médias comparadas por teste de Tukey a 5%.

4.3 Resultados e discussão

4.3.1 Produção dos filmes biodegradáveis

Nos testes prévios, os filmes foram avaliados quanto à qualidade visual e manual, (Figura 7) e observadas a facilidade de desprendimento da placa, a manuseabilidade, a ausência de bolhas e as rachaduras. Também se apresentou visualmente homogêneo, semitransparente e sem poros.

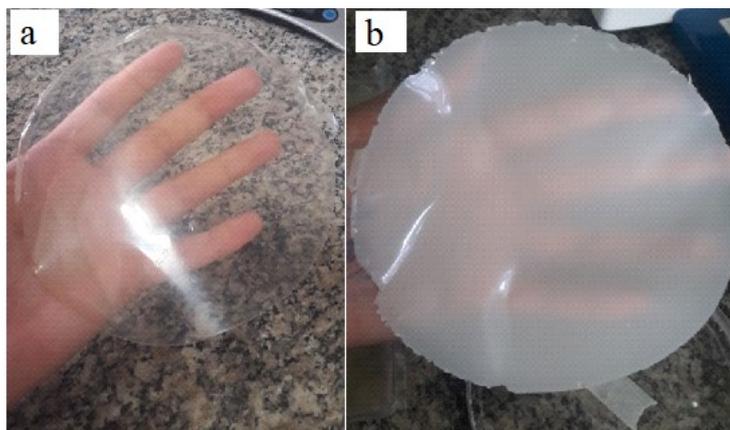


Figura 7 - Bioembalagem a) Filme de pectina cítrica sem nanopartículas e b) filme com nanopartículas
Fonte: A autora (2020).

4.3.2 Caracterização dos filmes

4.3.3 Gramatura dos filmes

A maior gramatura foi observada no tratamento 3 (Tabela 2), quando comparada aos outros tratamentos, isso pode ter explicado pela maior quantidade de nanopartículas incorporadas ao filme.

Tabela 2 - Médias \pm desvio padrão da gramatura dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)

Amo	Gramatura g/m ²
T1	300 ^b \pm 0,0014
T2	302 ^b \pm 0,0032
T3	451 ^a \pm 0,0089

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem entre si pelo Teste de Tukey a 5%.

Silva *et al.* (2016) relatam que, apesar de a gramatura estar associada à resistência mecânica, essa relação não foi encontrada no presente estudo. Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) constataram valor de gramatura para filmes de diferentes tipos de amido modificado de mandioca variando entre 321,8 g/cm² e 457,9 g/cm², valores similares aos do presente estudo. Por outro lado, Costa *et al.* (2017) obtiveram valores menores, entre 153,33 e 185,91 g/cm², para filmes produzidos à base de amido de feijão.

4.3.4 Espessura

As espessuras no presente estudo variaram entre 0,1253 e 0,1950 mm. A grande dificuldade pela técnica de casting é o controle da espessura dos filmes, por isso essa grande variabilidade entre eles, sendo que o T3 apresentou diferença significativa pelo teste de Tukey (Tabela 3).

Rego *et al.* (2020) produziram filmes de amido com glicerol e etileno glicol e obtiveram espessuras entre 0,1593 e 0,1813 mm, similares ao presente estudo.

Tabela 3 - Médias \pm desvio padrão da espessura dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)

Amostra	Espessura (mm)
T1	0,1756 ^a \pm 0,0705

T2	0,1950^a ± 0,0760
T3	0,1253 ^b ± 0,0402

Médias seguidas da mesma letra não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.5 Solubilidade

O tratamento 2 teve maior solubilidade em comparação com o tratamento 3 (Tabela 4), que tem maior quantidade de NPZ em sua formulação, isso pode ser explicado por Pantani *et al.* (2013), que dizem que, com o aumento NPZ, há tendência de diminuir a solubilidade em água, devido ao aumento da formação de pontes de hidrogênio na matriz, assim, as moléculas de água livre não interagem fortemente com os filmes de nanocompostos, em comparação com os filmes compostos isoladamente.

Tabela 4 - Médias ± desvio padrão da solubilidade em água dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)

Amost	Solubilidade
T1	35,5049 ^{ab} ±
T2	36,6885 ^a ±
T3	32,0035 ^b ±

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.6 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

Por meio de microscopia eletrônica de varredura, o tratamento controle T1 apresentou uma superfície contínua, regular, lisa e sem rachadura (Figura 8a). Quando aumentado, a resolução apresenta algumas linhas que podem ter sido causadas pelos feixes de elétrons irradiados (Figura 8b). Com o T2, foram observadas microbolhas de ar que permaneceram não dissolvidas mesmo após a desaeração da solução filmogênica (Figura 8d). Na Figura 8e, apresentou superfície grossa, com pouco aglomerados, sugerindo que as nanopartículas de zinco não tenham se dispersado totalmente em toda a superfície de rede polimérica do filme.

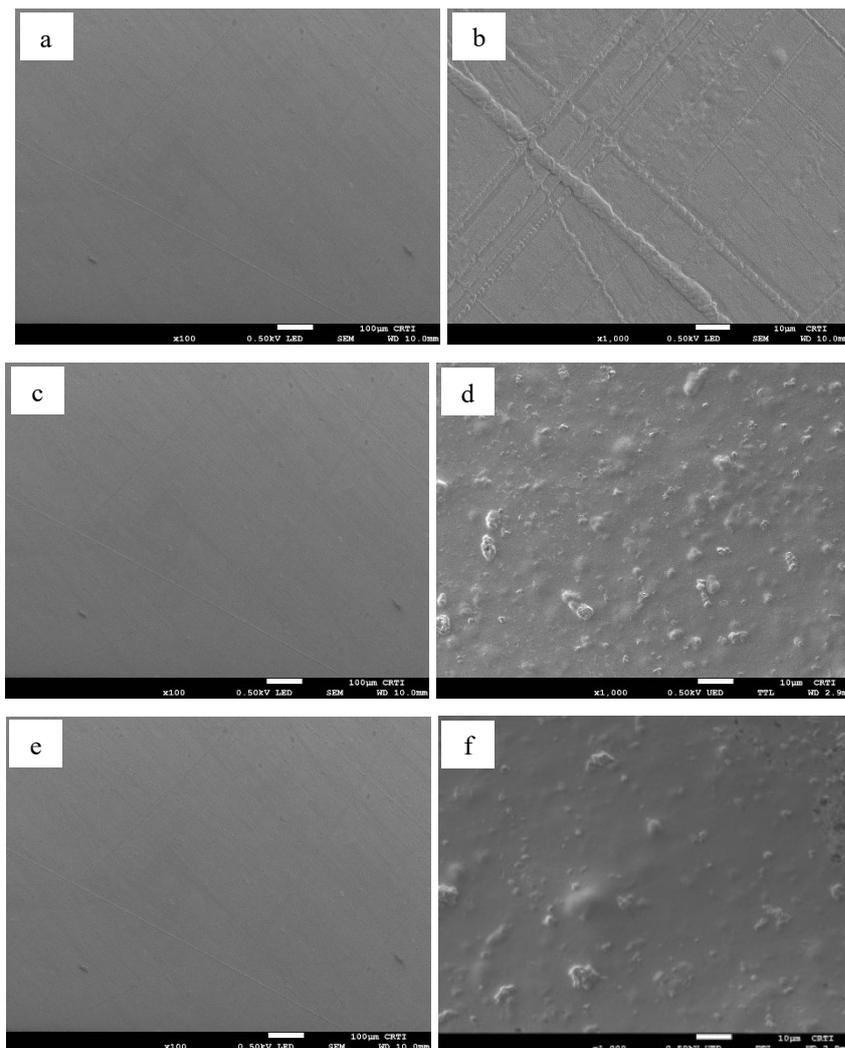


Figura 8 - Microestrutura de superfície de filmes. T1 (Tratamento controle); T2 (filme de pectina com NPZ a 0,2%) e T3 (Filme de pectina com NPZ a 0,4%) com aumento de 100 x e 1000 x

Liu *et al.* (2014) trabalharam com filmes de proteína de soja e pectina e obtiveram resultados morfológicos mais suaves em comparação com os filmes deste estudo, isso pode ser devido a uma melhor homogeneização dos filmes.

Henrique, Cereda e Sarmiento (2008) trabalharam com filmes biodegradáveis à base de amido modificado de mandioca, tendo todos os filmes apresentado uma superfície contínua, porém os filmes de CMA (carboximetilamido) de alta viscosidade e o esterificado mostraram maior número de poros, que, provavelmente, são microbolhas de ar que permaneceram mesmo após a desaeração no ultrassom. Cereda *et al.* (2000) também verificaram superfície contínua em filmes de amido nativo e modificado, com presença de poros.

4.3.7 Propriedades mecânicas

O tratamento T1 mostrou maior tensão, o que significa maior resistência, confirmando os dados da tensão de ruptura, enquanto o T2 e o T3 se mantiveram mais flexíveis (Tabela 5). O que afirma que as NPZ podem não ter influenciado por não estarem totalmente dispersas na matrix polimérica do filme mostrado nas imagens do MEV, como nas propriedades de resistência. Shankar, Teng e Rhim (2014), mostraram que, ao adicionar nanopartículas de ZnO na matriz de gelatina, pode ter ocorrido diminuição da tensão de ruptura e aumentado a elasticidade. Porém, em outro estudo realizado com ervilhas, a tensão aumentou enquanto a elasticidade se reduziu (Yu *et al.*, 2009). Porto *et al.* (2017), quando incorporaram nanopartículas de zinco a filmes biodegradáveis de amido catiônico e montmorilonita, verificaram que as nanopartículas têm capacidade de formar ligações de hidrogênio covalentes com os grupos de hidroxila do amido catiônico, fortalecendo, assim, as forças das moléculas entre nanopartículas e biopolímeros. Foi observado no presente estudo que pode não ter havido interação na rede polimérica entre nanopartículas e pectina em razão da dispersão.

Tabela 5 - Médias \pm desvio padrão das propriedades mecânicas dos filmes produzidos com pectina cítrica comercial (T1), pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,02 g (T2) e pectina com adição de nanopartículas de zinco a 0,04 g (T3)

Propriedades	Filme de pectina	Filme de pectina com	Filme de pectina
Tensão Máxima	19,81 \pm 1,65 ^a	0,56 \pm 0,02 ^b	1,5 \pm ,04 ^b
Tensão na	17,99 \pm 1,70 ^a	0,55 \pm 0,02 ^b	1,51 \pm 0,04 ^b
Elongação (%)	1,25 \pm 0,18 ^c	2,5 \pm 0,18 ^b	6,72 \pm 0,49 ^a
Módulo de Young	1021,08 \pm 81,78 ^a	23,95 \pm 0,63 ^b	38,09 \pm 0,64 ^b

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.8 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é uma análise importante a ser avaliada em filmes biodegradáveis quando há intenção de utilizá-los como embalagens de vegetais (CHIUMARELI; HUBINGER, 2014). Os resultados da permeabilidade de água através dos filmes apontam para maior permeabilidade no T3, porém os filmes não apresentaram diferença significativa ($p \leq 0,05$) na permeabilidade ao vapor de água, sugerindo que as NPZ não influenciaram na barreira ao vapor da água (Tabela 6).

Segundo Siqueira (2019), os filmes de pectina do mesocarpo de pequi (PMP) foram semelhantes ao encontrados neste estudo, não tendo havido diferença significativa

entre os tratamentos. Porém há tendência de maior taxa de permeabilidade ao vapor de água para filmes com PMP, o que condiz com o alto valor de solubilidade, cujo comportamento pode ter ocorrido pelo fato de a estrutura molecular destes filmes ser maior e mais dispersa quando comparada ao filme de proteína cítrica comercial (PCC).

Foram encontradas taxas de permeabilidade inferiores em estudos com polpa de cacau, entre 2,47 e 2,69 g.mm/dia kPa.h.m².

Tabela 6 - Médias \pm desvio padrão da permeabilidade ao vapor de água (PVA)

Permeabilidade	
Amost	Permeabilidade g.mm/dia
T1	8,8933 ^a \pm 3,8759
T2	9,1933 ^a \pm 4,2456
T3	11,4903 ^a \pm 3,6357

Médias seguidas de mesma letra na linha não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

4.3.9 Espectrofotometria por infravermelho – transformada de Fourier (FTIR)

As análises de FTIR foram usadas para identificar as mudanças estruturais da pectina cítrica após a formação dos filmes com a incorporação das NPZ. Os picos espectrais do filme de pectina cítrica (T2) apresentaram maior modificação estrutural química após a incorporação das NPZ em comparação com T1 e T3.

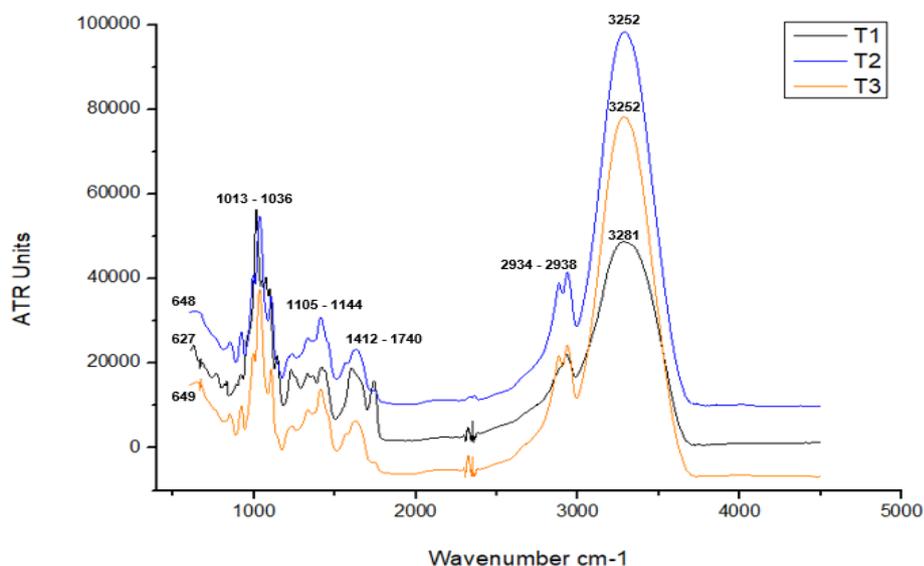


Figura 9 - T1 (Espectro de infravermelho do filme de pectina cítrica comercial); T2 (Espectro de infravermelho do filme de pectina de NPZ a 0,2%) e T3 (Espectro de infravermelho do filme de pectina de NPZ a 0,4%)

A intensidade de picos mais altos foi identificada para filmes (T2), enquanto para filmes (T1 e T3), esse pico foi menor, o que é um indicativo do estiramento do grupo C=O de grupo carboxílico não ionizado (metilado ou protonado) e do baixo grau de esterificação da pectina cítrica comercial (SOUZA *et al.*, 2009).

Segundo Moraes *et al.* (2008), que trabalharam com filmes de à base de blendas de gelatina e polivinil álcool (PVA) plastificados com glicerol, a espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foi usada na tentativa de verificar eventuais diferenças de alterações macromoleculares causadas no PVA na gelatina. De maneira geral, os espectros de ambos os filmes não mostraram maiores alterações nos grupos funcionais da gelatina em virtude da presença dos dois tipos de PVA nas blendas, o de maior e de menor grau de hidrólise (GH).

Pranoto, Lee e Park (2007) também obtiveram espectros praticamente similares ao deste estudo quando analisaram filmes à base de blendas de gelatina de peixe com gelana ou k-carragena.

4.3.10 Reologia

Observa-se que no T2 (filmes de pectina incorporados com 0,2% de NPZ) e T3 (filmes de pectina incorporados com 0,4% de NPZ) a tensão de cisalhamento aumentou de forma contínua com o aumento da taxa de deformação e que esta relação proporcionou a geração curvas não lineares, com concavidade para baixo, característica de fluidos não newtonianos (Figura 10). Pode-se associar este efeito a um colapso da estrutura da solução filmogênica, ocasionado pelo aumento da taxa de deformação, resultando na disposição das moléculas da solução de forma mais alinhada (ALPARSLAN; HAYTA, 2002).

Também é possível analisar a amostra T1 (controle) (Figura 10), considerada um fluido newtoniano, pois apresenta uma relação linear entre a taxa de deformação e a tensão de cisalhamento, ou seja, a viscosidade se mantém constante com a variação na taxa de deformação. Isso pode estar relacionado ao fato de os tratamentos T2 e T3 apresentarem adição de nanopartículas em sua composição e a mostra T1 não apresentar, conferindo maior facilidade de escoamento.

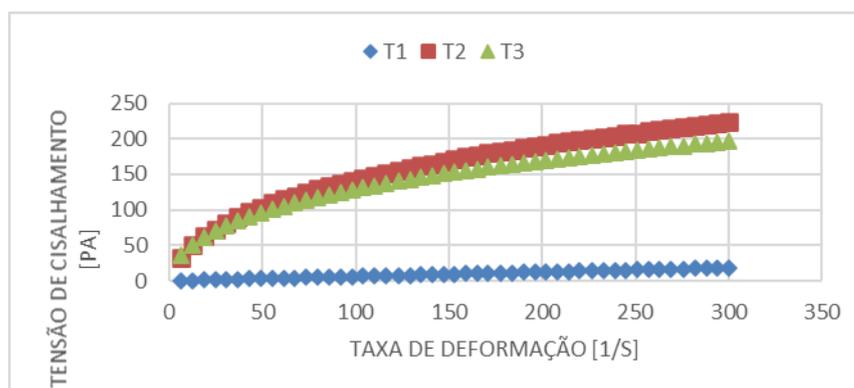


Figura 10 - Comportamento reológico das soluções filmogênicas viscosidade x taxa de deformação a 25°; T1 é o filme de pectina cítrica comercial; T2 é o filme de pectina de NPZ a 0,2%; e T3 é o filme de pectina de NPZ a 0,4%

O termo viscosidade é frequentemente empregado para fluidos newtonianos, enquanto para fluidos não newtonianos, o termo mais adequado é viscosidade aparente, a qual depende somente da intensidade da taxa de deformação ou da tensão de cisalhamento (VENDRÚSCOLO, 2005).

Como observado (Figura 11), a viscosidade aparente diminuiu com o aumento da taxa de deformação, sendo que somente na amostra T1, os valores de viscosidade se mantiveram constantes em relação à variação de taxa de deformação. Por esse comportamento, os fluidos podem ser caracterizados como pseudoplásticos, uma vez que com aumento da taxa de deformação há diminuição da viscosidade aparente, provavelmente ocasionada pelo alinhamento de partículas não esféricas, ruptura, deformação ou rompimento de gotas floculadas, alteração da distribuição espacial pela aplicação de cisalhamento e remoção de moléculas de solventes ligados às gotas (NEWSTEIN *et al.*, 1999).

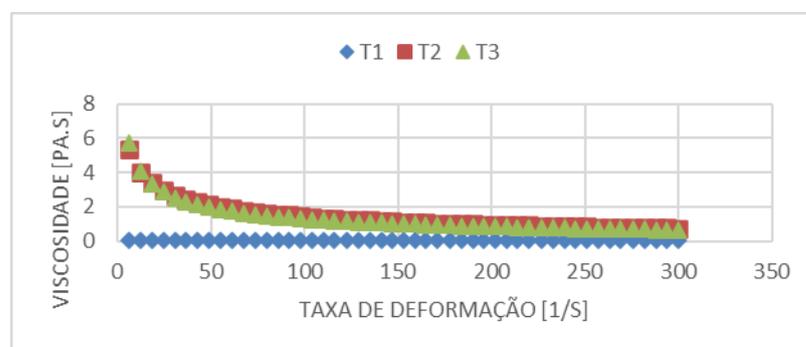


Figura 11 - Viscosidade x Taxa de deformação a 25 °C. T1 (filme de pectina cítrica comercial), T2 (filme de pectina de NPZ a 0,2%) e T3 (filme de pectina de NPZ a 0,4%)

O T1 (controle) contém em sua composição somente 3% de pectina, enquanto o T2 contém 3% de pectina e 0,2 g de nanopartículas de zinco e o T3 contém 3% de pectina e 0,4 g de nanopartículas de zinco. Analisando a composição geral das amostras, é perceptível que os valores de nanopartículas de zinco de T2 são menores quando comparados ao T3.

Assim, foram feitas análises gráficas de comparação dessas amostras para averiguar a influência das concentrações de pectina, nanopartícula de zinco e da temperatura. Essas análises apresentam as relações de tensão de cisalhamento por taxa de deformação e viscosidade por taxa de deformação nas temperaturas de 25 °C e 40 °C (Figuras 12 e 13).

A mesma relação não linear é notada entre T2 e T3 e linear na amostra T1 entre a tensão de cisalhamento e taxa de deformação (Figura 12), sendo este comportamento no T2 e T3 caracterizado como um fluido não newtoniano, enquanto para T1, esse comportamento é caracterizado como fluido newtoniano.

Nas temperaturas avaliadas (25 °C e 40 °C), podemos afirmar que, ao se aplicar uma taxa de deformação, a tensão de cisalhamento diminui conforme aumenta a temperatura para todas as amostras analisadas, confirmando a influência da temperatura sobre a viscosidade do sistema. Este mesmo desempenho também já foi visto no trabalho de Marcotte, Taherian Hoshahili, Ramaswamy (2001), que realizaram um estudo das propriedades reológicas de diversos hidrocoloides sob diferentes concentrações e temperatura, tendo encontrado que elevadas temperaturas são responsáveis pela redução da viscosidade das gomas, sendo necessárias menores valores de tensão para o escoamento do fluido.

Pode-se observar que a viscosidade aparente diminui com o aumento da taxa de deformação, bem como com o aumento da temperatura (Figura 12). Esta redução na viscosidade aparente significa que a resistência das amostras ao escoamento e a energia demandada para mantê-lo a uma alta taxa de deformação são reduzidas. Também se pode analisar que as linhas T2 e T3 seguem representando o comportamento reológico de fluido não newtoniano, no entanto, para a amostra T1, suas linhas apresentam comportamento de fluido newtoniano.

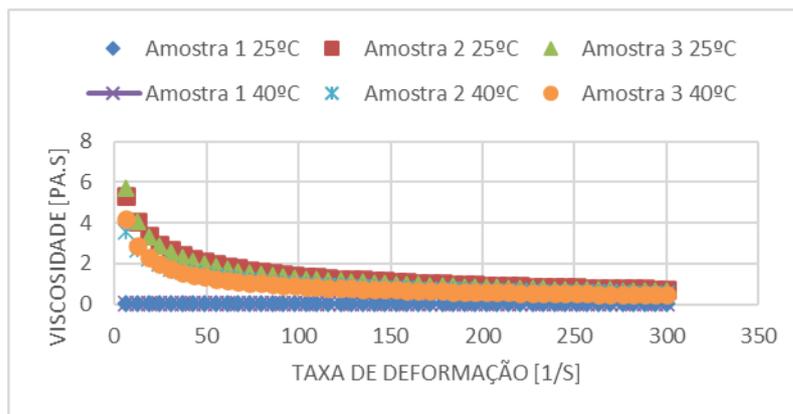


Figura 12 - Comportamento reológico das soluções filmogênicas viscosidade x taxa de deformação a 25 °C e 40 °C. T1 é o filme de pectina cítrica comercial; T2, o filme de pectina de NPZ a 0,2% e; T3, o filme de pectina de NPZ a 0,4%

Segundo Bisco (2009), os fluidos podem ser classificados em função do seu comportamento reológico, comumente apresentado graficamente, plotando a tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação. Geralmente os fluidos são classificados reologicamente como newtonianos e não newtonianos.

Essa análise do gráfico de viscosidade em função da taxa de deformação realizada não permite caracterizar completamente o comportamento reológico das amostras. Para isso, é necessário obter os parâmetros reológicos pertencentes aos modelos matemáticos de fluido newtoniano e não newtoniano, para então descrever corretamente qual modelo melhor se ajusta ao comportamento da solução filmogênica estudada.

Foram então testados os modelos Herschel-Bulkley, Bingham, Lei da Potência (Ostwald-De-Waele) e Newton pelo software Statistica versão 7, e os coeficientes de determinação (R^2) e os desvios percentuais médios (P), que auxiliam na modelagem matemática, foram obtidos pelo programa Excel.

Valores dos parâmetros reológicos dos modelos decididos para as amostras: para T1, o modelo de Newton e, para as amostras T2 e T3, o modelo de Ostwald-De-Waele (Lei da Potência) (Tabela 7). Os parâmetros foram ajustados aos dados experimentais da curva de tensão de cisalhamento em função da taxa de deformação, a 25 °C e 40 °C, os coeficientes de determinação (R^2) e os desvios percentuais médios (P) das amostras.

Tabela 7 - Parâmetros reológicos do modelo de Newton e Lei da Potência nas temperaturas de 25 °C e 40 °C

Parâmetros	Temperaturas (°C)
------------	-------------------

			25	40
T 1	Newton	μ (Pa.s)	0,062	0,036
		R^2	1,000	1,000
		Erro (P) (%)	0,986	1,446421287
T 2	Ostwald-de-Waele	K (Pa.sn)	18,961	10,79722
		n	0,435	0,48002
		R^2	0,997	0,999
		Erro (P) (%)	1,953	1,360110374
T 3	Ostwald-de-Waele	K (Pa.sn)	20,046	12,79992
		n	0,403	0,42232
		R^2	0,998	1,000
		Erro (P) (%)	1,356	0,68828499

k = índice de consistência; n=índice do comportamento do fluido; R^2 =coeficiente de determinação; Erro (P) (%)=desvios percentuais médios.

Conforme Machado (2002), o modelo de Ostwald-de-Waele (Lei da Potência) tem como parâmetros reológicos o índice de consistência (K) e o índice de comportamento (n). O índice de comportamento define o comportamento dos fluidos e o índice de consistência K indica o grau de resistência do fluido durante o escoamento. Esse modelo refere bem o comportamento de fluidos pseudoplásticos, caso do T2 e T3 analisados neste trabalho.

As amostras T2 e T3 foram as que apresentaram maior índice de consistência (k) e menor índice de comportamento (n), comportamento característico da Lei de potência. As amostras apresentaram altos coeficientes de determinação (R^2) nos dois modelos, que foram acima de 0,99, e valores de percentuais médios (P) inferiores a 10%, os quais indicam que o modelo pode ser utilizado para estimar o comportamento reológico da solução filmogênica na amostra T2 e T3, nas temperaturas de 25 °C e 40 °C.

Observa-se que os valores de índice de comportamento de fluido para T2 e T3 foram menores que 1 ($n < 1$), indicando um comportamento não newtoniano, com característica de fluido pseudoplástico. Entretanto, ao analisar os parâmetros do índice de consistência (K) do modelo de Lei de potência, são observados valores baixos de K, que tendem a se aproximar de 0 com o aumento de temperatura.

4.4 Conclusão

A incorporação de NPZ a filmes de pectina cítrica não influenciou nas propriedades mecânicas, nem nas propriedades de barreira ao vapor da água. Os espectros de infravermelho mostraram que T2, que tem adição de 2% de nanopartículas,

teve modificação na sua estrutura.

A solução filmogênicas do T1 se adaptou melhor ao modelo de Newton, enquanto as soluções filmogênicas dos T2 e T3, em ambas as temperaturas, se adaptaram melhor à Lei da Potência (Ostwald-de-Waele).

4.5 Referências

- ADILAH, A. N.; JAMILAH, B.; NORANIZAN, M. A., NURHANANI, Z. A. Utilization of mango peel extracts on the biodegradable films for active packaging. **Food Packaging and Shelf Life**, v.16, n.1, p.1-7, 2018.
- ALPARSLAN, M.; HAYTA, M. Rheological and sensory properties of pekmez (grape molasses)/tahin (sesame paste) blends. **Journal of Food Engineering**, Oxford, v.54, n.1, p.89-93, 2002.
- ASTM. **American standard for testing materials**. West Conshohocken.2007. Disponível em: https://www.periodicos.capes.gov.br/images/documents/ASTM_2014_pt.pdf. Acesso em: 7 abr. 2021.
- BATISTA, J. A.; TANADA-PALMU, P. S.; GROSSO, C. R. F. Efeito da adição de ácidos graxos em filmes á base de pectina. **Ciência Tecnologia de Alimentos**. v.25, n.4, p.781-788, 2004.
- BERTUZZI, M. A.; ARMADA, M.; GOTTIFREDI J. C. Physicochemical characterization of starch based films. **Journal of Food Engineering**, v.82, n.1, p.17-25, 2007.
- BIERHALZ, A. C. K.; KIECKBUSCK, T. G. Caracterização de Biofilmes de Pectina Reticulados com Íons Cálcio: efeito da concentração de plastificante. **Anais do 10º Congresso Brasileiro de Polímeros**. Foz do Iguaçu, PR. 2009.
- BISCO, A. P. R. **A influência de algumas variáveis sobre a reologia de polpas minerais**. Dissertação (Mestrado em Engenharia Metalúrgica e de Minas), Universidade Federal de Minas Gerais, 99f. Belo Horizonte, 2009.
- CANDÉO, M; KUBASKI, E. T.; SEQUINEL, T.; SCHMIDT, S.; TEBCHERANI, S. M. Qualidade Pós-Colheita de Tomates Tipo Rasteiro com Aplicação de Soluções de Amido, Glicerol e Poliacetato de Vinila por Aspersão. **Perspectivas da Ciência e Tecnologia**. v.8, n.1, 2016.
- CEREDA, M. P.; HENRIQUE, C. M.; OLIVEIRA, M. A.; FERRZ, M. V.; VICENTINI, N. M. Characterization of edible films of cassava starch by electron microscopy. **Brazilian Journal of Food Technology**, Campinas, v.3, n.X, p.91-95, 2000.
- CHIUMARELLI, M.; HUBINGER, M. D. Evaluation of edible films and coatings formulated with cassava starch, glycerol, carnauba wax and stearic acid. **Food**

Hydrocolloids, v.38, p.20-27, 2014.

COSTA, D. M. A.; SANTOS A. F. D.; SILVA E. D.; SILVA I. A. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de feijão macáçar (*Vigna unguiculata* (L.) Wap. **HOLOS**, v.7, p.2-16, 2017.

DERRINGER, G.; SUICH, R. Simultaneous Optimization of Several Response Variables, **Journal of Quality Technology**, v.12, Issue 4, 1980. p.214-219, Published online: 22 Feb 2018. <https://doi.org/10.1080/00224065.1980.11980968>

HENRIQUE, C. M; CEREDA, M. P.; SARMENTO, S.B.S. Physical characteristics of cassava modified starch films. **Ciência e Tecnologia de Alimentos**. Campinas, v.28, n.1, 231-240, 2008.

YU, J.; YANG, J.; LIU, B.; MA, X. Preparation and characterization of glycerol plasticized-pea starch/ZnO-carboxymethylcellulose sodium nanocomposites. **Bioresour Technol**. 2009 Jun;100(11):2832-41. doi: 10.1016/j.biortech.2008.12.045. Epub 2009 Feb 13.

KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**. v.10, n.12, p.47-59, 1986.

PORTO, R. C. T.; UCHÔA, P. Z.; PESCHEL, L. T.; JUSTI, B.; KOSLOWSKI, L. A. D.; NOGUEIRA, A. L. Nanopartículas de óxido de zinco sintetizadas pelo método poliol: caracterização e avaliação da atividade antibacteriana. *Matéria* (Rio J.) v.22 supl.1 Rio de Janeiro 2017, Epub Jan 08, 2018. <https://doi.org/10.1590/s1517-707620170005.0248>

LANDIM, A. P. M.; BERNARDO, C. O.; MARTINS, I. B. A.; FRANCISCO, M. R.; SANTOS, M. B.; MELO, N. R. Sustentabilidade quanto às embalagens de alimentos no Brasil. **Revista Polímeros: Ciência e tecnologia**, v.26, n. especial, p.82-92, 2016.

LIU, X. X.; WANG, Y. F.; ZHANG, N.; SHANKS, R. A.; LIU, H. S.; TONG, Z.; CHEN, L.; YU, L. Morphology and Phase Composition of Gelatin-Starch Blends. **Chinese Journal of Polymer Science**, v.32, n.1, p.108-114, 2014.

LÓPEZ, O. V.; LECOT, C. J.; ZARITZKY, N. E.; GARCÍA, M. A. Biodegradable packages development from starch based heat sealable films. **Journal of Food Engineering**, v.105, n.2, p. 254-263, 2011.

MACHADO J. C. V. **Reologia e escoamento de fluidos: Ênfase na indústria de petróleo** - Editora Interciência - Rio de Janeiro, 2002.

MARCOTTE, M.; TAHERIAN HOSHAHLI, A.R.; RAMASWAMY, H.S. Rheological properties of selected hydrocolloids as function of concentration and temperature. **Food Research International**, v.34, n.8, p.695-703, 2001.

MORAES, I. C.; SILVA, G. G. D da; CARVALHO, R. A. de; HABITANTE, A. M. Q. B.; BERGO, P. V. de A.; SOBRAL, P. J. do A. Influência do grau de hidrólise do poli(vinil álcool) nas propriedades físicas de filmes à base de blendas de gelatina e

poli(vinil álcool) plastificados com glicerol. **Ciênc. Tecnol. Aliment.** [online]. 2008, v.28, n.3, p.738-745. ISSN 1678-457X. <https://doi.org/10.1590/S0101-20612008000300034>.

NEWSTEIN, M.C.; WANG, H.; BALSARA, N.P.; LEFEBVRE, A.A.; SHNIDMAN, Y.; WATANABE, H.; OSAKI, K.; SHIKATA, T.; NIWA, H., MORISHIMA, Y. Microstructural changes in a colloidal liquid in the shear thinning and shear thickening regimes. **Journal of Chemical Physics**, v.111, p.4827, 1999.

PRANOTO, Y.; LEE, C. M.; PARK, H. J. Characterizations of fish gelatin films added with gellan and k-carrageenan. **Lebensmittel-Wissenschaft und Technologie**, v.40, n.5, p.766-774, 2007.

PANTANI, R.; GORRASI, G.; VIGLIOTTA, G.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA-ZnO nanocomposite films: water vapor barrier properties and specific end-use characteristics, **European Polymer Journal**, v.49, n.11, p.3471-3482, 2013.

REGO, J. de A. R. do; COSTA, M. L. da; BRASIL, D.do S. B.; CRUZ, J. N.; COSTA, C. M. L.; SANTANA, E. B.; SARAH VASCONCELOS FURTADO; ALESSANDRA SANTOS LOPES. **Caracterização e avaliação das propriedades filmogênicas, poliméricas e de suspensão de biofilme da base de amido de mandioca (manihot esculenta crantz) plastificado com polióis**. Brazilian Journal of Development, v.6, n.7, 2020.

SHANKAR, S.; TENG, X.; RHIM, J-W. Effects of Concentration of ZnO Nanoparticles on Mechanical, Optical, Thermal, and Antimicrobial Properties of Gelatin/ZnO Nanocomposite Films, **Korean journal of packaging science & technology**, v.20, n.2, p.41-49, 2014.

SILVA, E. M. Produção e Caracterização de Filmes Biodegradáveis de Amido de Pinhão. 2011. 43f. Trabalho de Diplomação em Engenharia Química - Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Departamento de Engenharia Química, 2011.

SILVA, P. L.; GOMES, A. M. M; RICARDO, N. M. P.; MACHADO, T. F. Preparation and characterization of phosphorylated starch blends with chitosan and polyvinyl alcohol. **Química Nova**, v.39, n.4, p.450-455, 2016.

SIQUEIRA, R. A. **Características tecnológicas e aplicabilidade de embalagens biodegradáveis de pectina do mesocarpo do pequi na conservação de cenouras minimamente processadas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, Rio Verde (GO), 2019.

SOUZA, J. R. R.; RICARDO, N. M. P.; BRITO, E. S.; PAULA, R. C. M.; FEITOSA, J. P. A. Isolamento de pectina de abóbora (*Cucurbita moschata*, L.) por hidrólise ácida. **10º Congresso brasileiro de polímeros**; Foz do Iguaçu, PR (Brasil); 13-17, out., 2009.

TAPIA-BLÁCIDO, D., MAURI, A. N., MENEGALLI, F. C. Contribution of the Starch, Protein, and Lipid Fractions to the Physical, Thermal, and Structural Properties of

Amaranth (*Amaranthus caudatus*) Flour Films. **Food Engineering and Physical Properties**, v.72, n.5, p.293-300, 2007.

SIQUEIRA, R. A. **Características tecnológicas e aplicabilidade de embalagens biodegradáveis de pectina do mesocarpo do pequi na conservação de cenouras minimamente processadas**. Dissertação (Mestrado em Tecnologia de Alimentos), Instituto Federal de Educação, Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, Rio Verde (GO), 2019.

VENDRÚSCOLO, A. T. **Comportamento reológico e estabilidade física de polpa de Carambola (*Averrhoa Carambola* L.)**. 90f. Dissertação (Mestrado em Engenharia de Alimentos), Universidade Federal de Santa Catarina - Centro Tecnológico Programa de Pós-Graduação em Engenharia de Alimentos. Florianópolis, 2005.

5 CAPÍTULO II

Avaliação do revestimento de pectina cítrica incorporado com nanopartículas de óxido de zinco na conservação de mamões papaya *in natura*

Resumo

A demanda mundial por frutas e hortaliças vem crescendo expressivamente nos últimos anos com destaque para o mamão (*Carica papaya* L.), uma das mais importantes frutas tropicais cultivadas no mundo e também no Brasil. Assim, objetivou-se com este estudo avaliar as alterações físico-químicas associadas à perda de qualidade de mamões *in natura*, revestidos com soluções filmogênicas de pectina cítrica, contendo nanopartículas de zinco (NPZ), durante 0, 3, 6 e 9 dias de armazenamento a 20 °C + -25 °C. Os mamões após a sanitização foram imersos em soluções filmogênicas e avaliados durante o armazenamento quanto à perda de massa, acidez titulável, sólidos solúveis e pressão de turgescência. Todos os tratamentos, C (controle), T1(sem adição de nanopartículas de zinco), T2 (com adição de 0,2g de nanopartículas de zinco) e T3 (com adição de 0,4g de nanopartículas de zinco) no tempo de 6 dias, quando mergulhados em soluções filmogênicas, apresentaram perda de massa mais acentuada em comparado com os outros tempos. A determinação da acidez titulável ocorrida durante os dias mostrou que o T1 apresentou maior acidez quando comparado com os outros tratamentos (C, T2 e T3) e, que destes tratamentos, o T3 teve acidez constante até o tempo 3, após esse período, teve elevação, mostrando que as NPZ foram eficientes em retardar o amadurecimento. Quanto à pressão de turgescência, ela apresentou declínio em todos os tratamentos, comportamento esperado, pois, com o passar do tempo, o mamão vai perdendo a firmeza. Quando analisados os sólidos solúveis, o T3, que apresenta concentração de 4% de nanopartículas, apresentou variação, para os demais tratamentos, foi obtida constância na **acidez**.

Palavras-chave: Armazenamento. Biofilmes. Pós-colheita. Nanopartículas de zinco.

5 CHAPTER II

Evaluation of the citrus pectin coating incorporated with zinc oxide nanoparticles in the conservation of *in natura* papaya

Abstract

The worldwide demand for fruit and vegetables has been growing significantly in recent years, especially papaya (*Carica papaya* L.), one of the most important tropical fruit grown all over the world, including Brazil. Thus, this study aimed to evaluate the physicochemical changes associated with the quality loss of *in natura* papayas, immersed in filmogenic solution of citrus pectin containing zinc nanoparticles (NPZ) during storage for zero, three, six, and nine days at 20 °C + -25 °C. After sanitization, papayas were immersed in film-forming solution and evaluated during storage for mass loss, titratable acidity, soluble solids, and turgor pressure. All treatments - C (control), T1 (without the addition of zinc nanoparticles), T2 (with the addition of 0.2 g of zinc nanoparticles), and T3 (with the addition of 0.4 g of zinc nanoparticles) - presented more pronounced mass loss, when immersed in filmogenic solutions for six days, compared to other times. The determination of the titratable acidity that occurred during the days showed that T1 presented greater acidity, compared to other treatments (C, T2, and T3), and that T3 had constant acidity until time three days after this period, it had an increase, showing that the NPZs were efficient in delaying ripening. The turgor pressure showed decline in all treatments, an expected behavior, since over time the papaya goes losing its firmness. T3, which has a concentration of 4% of nanoparticles, showed variation of soluble solids, and the other treatments remained constant.

Keywords: Biofilms. Post-harvest. Storage. Zinc nanoparticles.

5.1 Introdução

As perdas na pós-colheita podem aumentar em razão da deterioração natural em alta temperatura, baixa umidade atmosférica, lesões físicas e doenças, porém, com o surgimento de revestimentos comestíveis, as lesões podem ser minimizadas, além de promoverem vida útil mais longa das mercadorias e serem acessíveis (CHAMORRO *et al.*, 2018).

O amadurecimento do mamão é rápido em razão da sua taxa respiratória e da produção do etileno, o que, associado a condições inadequadas de acondicionamento como mal armazenamento e transporte, degrada a fruta. Por mais que no mercado interno o transporte seja feito sob refrigeração, as cargas são abertas ou com lonas, sem se preocupar com o empilhamento, expondo os frutos. Essas condições favorecem danos mecânicos e a entrada para fungos causadores de doenças durante o transporte e a armazenagem. Devido a essa curta vida útil pós-colheita, o controle da maturação é fundamental para o aumento na vida útil após a colheita, visando ao mercado interno e à exportação de frutas (EMBRAPA-SEBRAE, 2010).

Os revestimentos em alimentos são compostos comestíveis, que, quando aplicados na superfície de um alimento em finas camadas, geralmente em frutas, hortaliças e em minimamente processados, formam barreiras e proteção para o alimento. São usados para diminuir a perda de massa ocasionada pela perda de água, o que favorece a inibição do surgimento de contaminações por agentes externos, bem como evita as trocas gasosas com o meio ambiente, retardando o amadurecimento (AZEREDO, 2003).

Esse revestimento pode ser aplicado de duas formas. A primeira é por imersão rápida dos alimentos em uma solução filmogênica, sendo, em seguida, deixado em repouso para evaporação da água e formação da película. A segunda forma é por aspensão, cujo procedimento é semelhante, sendo a solução aspergida sobre o alimento (BESINELA JÚNIOR *et al.*, 2010). Contudo o revestimento não substitui a embalagem, ele apenas colabora na intenção de manter a qualidade do alimento, reduzindo custos e aumentando sua vida útil (KESTER; FENNEMA, 1986).

Os revestimentos comestíveis à base de pectina mostram uma excelente barreira ao oxigênio e ao dióxido de carbono, mantendo o aroma e as boas propriedades mecânicas, mas não têm barreira à perda de água, devido à sua natureza hidrofílica (GUTIÉRREZ *et al.*, 2015 apud BALDEZ, 2016; Valdés *et al.*, 2015).

Desta forma, objetivou-se com este trabalho analisar o comportamento dos frutos de mamões, quando submetidos a soluções filmogênicas contendo nanopartículas de zinco, realizando análises físico-químicas, tendo sido avaliados a acidez, a perda de massa, o teor de sólidos solúveis e a pressão de turgescência em armazenamento de nove dias.

5.2 Material e métodos

Os frutos de mamão *papaya* foram selecionados em estágio de maturidade 2 (verde com ligeira coloração amarela), obtidos em uma atacadista da cidade de Rio Verde- GO. Os frutos de mamões foram padronizados com base em sua forma, tamanho e cor uniformes.

Os mamões foram lavados em água corrente para remover as sujidades, em seguida, foram sanitizados com hipoclorido de sódio a 2,5% p/v de cloro ativo, durante 15 min.

Os mamões papaya foram imersos em solução filmogênica durante 5 min nas respectivas concentrações: 3% de pectina cítrica e incorporados com NPZ (0; 0,2 e 0,4 g/100 de pectina) e os frutos sem solução filmogênica (C) foram identificados como tratamento controle. Foram utilizados 2 frutos com 6 repetições em triplicata. Em seguida, foram submetidas a secagem em B.O.D (Tecnal) a temperatura de 20 °C + -25 °C e umidade de 60 °C para posterior avaliação de perda de massa, acidez, pressão de turgescência e sólidos solúveis (°Brix).

5.3 Avaliações pós-colheita do mamão revestido com pectina cítrica e pectina cítrica incorporadas com nanopartículas de zinco

5.3.1 Perda de massa

A perda de massa foi verificada em balança analítica pela diferença entre o peso inicial da amostra e o peso obtido a cada intervalo de tempo, sendo os resultados expressos em porcentagem (VILA *et al.*, 2007 apud OLIVEIRA, L., 2020).

5.3.2 Acidez titulável

Nas avaliações de acidez titulável, pH e sólidos solúveis, as amostras foram preparadas, homogeneizando-as em liquidificador com água destilada, na proporção de 1/1 em peso. A acidez total titulável foi determinada por titulação potenciométrica com solução de NaOH 0,1N, segundo método N° 942.15 – AOAC, (1997), com resultado expresso em % de ácido cítrico.

5.3.3 Pressão de turgescência

A pressão de turgescência foi determinada pela técnica da aplanção descrita por Calbo e Nery (1995) e calculada a firmeza pela [Equação (8)]

$$P \text{ (Kgf/cm}^2\text{)}=F/A \quad (8)$$

em que:

P-pressão, F-força (peso da ponta de prova)

A-área ($A=0,784*\text{diâmetro maior}*\text{diâmetro menor}$).

5.3.4 Sólidos solúveis

Para determinação de sólidos solúveis totais, foi utilizado refratômetro digital, e os resultados expressos em graus Brix, segundo método N° 932.12 – AOAC (2005).

5.4 Resultados e discussão

5.4.1 Perda de massa

A determinação da perda de massa ocorrida durante os dias de armazenamento ilustrada (Figura 13) mostrou que o tratamento controle sem revestimento teve perda de massa mais acentuada a partir do tempo 6, quando comparado com os outros tratamentos (T1, T2 e T3). Houve perda semelhante entre as amostras T1 e T2 até o tempo 9, enquanto o T3 exibiu perdas menos acentuadas, chegando a 10% das amostras T1 e T2. Para Kays (1997), o decréscimo da massa de frutas pode ser associado à respiração em menor grau e à perda de água causada pela transpiração.

Em grande parte dos produtos hortícolas frescos, a perda de massa máxima tolerada oscila entre 5% e 10% para que a fruta não manifeste murchamento e/ou enrugamento da superfície (FINGER; VIEIRA, 2002). No presente estudo, apenas a amostra Controle no tempo 9 de armazenamento chegou a 20% de perda de massa, e as amostras T1, T2 e T3 apresentaram perda de massa aceitável.

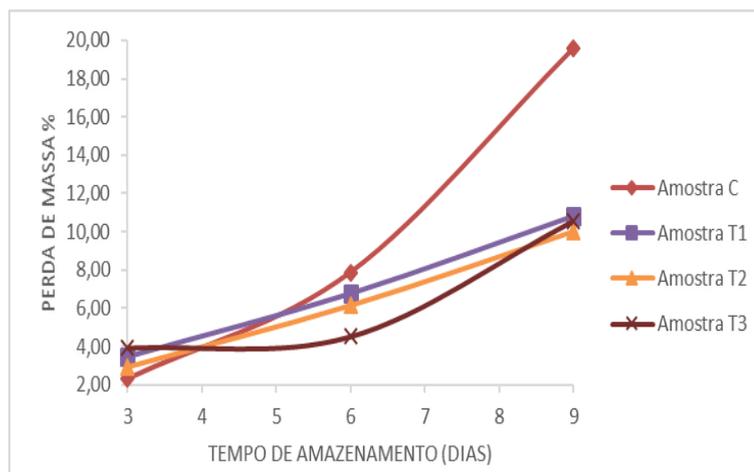


Figura 13 - Perda de massa (%) dos mamões revestidos com PCC e Pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C), amostra T1 (0 de nanopartículas de zinco), T2 (0,2 de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4 de nanopartículas de zinco), em função do tempo

5.4.2 Acidez titulável

A determinação da acidez titulável ocorrida durante os dias de armazenamento (Figura 14) (Tabela 8) mostrou que o T1 apresentou maior acidez, quando comparado com os outros tratamentos (C, T2 e T3). O T3 teve a acidez constante até o tempo 3, após esse período, teve elevação a partir do tempo 6, o que infere aumento da concentração de açúcar com a evolução da maturação e declínio posterior em função da sua utilização. Tendo por base estes parâmetros de qualidade, nota-se que os tratamentos com os revestimentos de 0,2 g e 0,4 g de NPZ foram eficientes em retardar o amadurecimento.

Para os tratamentos, nas avaliações feitas no 3º e 7º dia, a variação entre os valores de acidez titulável não apresentou diferença significativa nas frutas recobertas com amido, lipídeo e o tratamento controle, tendo apresentado diferença somente na amostra revestida com gelatina no sétimo dia de análise (COSTA *et al.*, 2017). Cerqueira *et al.* (2011), trabalhando com recobrimento de filme de quitosana em goiabas, apresentaram resultados similares aos encontrados neste estudo.

Tabela 8. Teste de Tukey para acidez titulável

Tratamentos	Tempo 0	Tempo 3	Tempo 6	Tempo 9
C	0,067719 ^a	0,058409 ^a	0,046739 ^{ab}	0,058438 ^{ab}
T1	0,069663 ^a	0,045662 ^a	0,067944 ^a	0,071285 ^a
T2	0,072881 ^a	0,040311 ^a	0,040311 ^b	0,043517 ^b
T3	0,058164 ^a	0,058406 ^a	0,058406 ^{ab}	0,068094 ^a

Médias com letras iguais na mesma coluna não diferem entre si 0 pelo teste de Tukey a 5%.

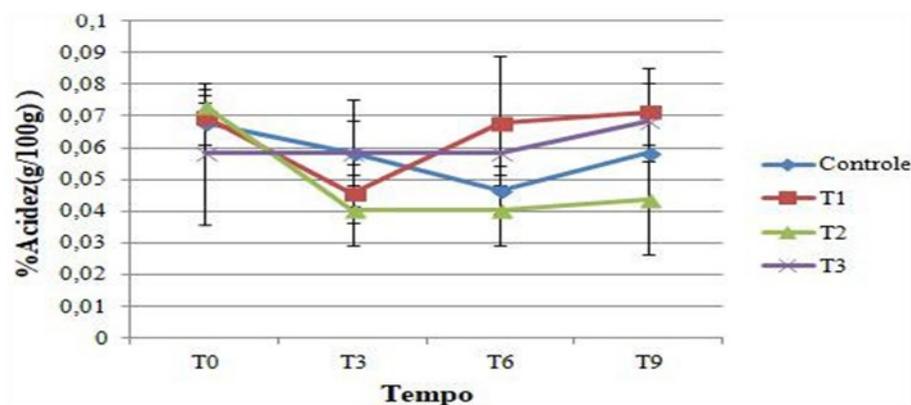


Figura 14 - Acidez Titulável (%) dos mamões revestidos com PCC e Pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C) amostra, T1 (apenas com imersão filmogênica), T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do tempo de armazenamento

5.4.3 Pressão de turgescência

Houve declínio de todos os tratamentos no tempo 3, que, a partir do 6º dia continuaram caindo, mostrando que frutos recobertos podem estar associados a uma menor ação do etileno, que influenciou na redução da atividade das enzimas pectinolíticas (Figura15), (Tabela 9) (HUBER; KARAKURT; JEONG, 2001). Além disso, a redução no conteúdo de água, em consequência da perda de turgor celular, também contribuiu na diminuição da firmeza dos frutos (AQUINO; BLANK; SANTANA, 2015).

Huber, Karakurt e Jeong (2001) mostraram que as amostras de goiaba revestidas com amido tiveram maior eficiência na retenção da firmeza quando comparadas com as frutas do grupo controle e isso ocorreu provavelmente pelo aumento da atividade enzimática degradativa da parede celular.

Tabela 9 - Teste de Tukey entre tratamentos para a Pressão de Turgescência

Pressão de turgescência (Kgf/cm ²)				
Amostra	Dia 0	Dia 3	Dia 6	Dia 9
C1	0,000216 ^a	0,000184 ^a	0,000147 ^a	0,000120 ^a
T1	0,000243 ^a	0,000137 ^a	0,000145 ^a	0,000072 ^a
T2	0,000163 ^a	0,000125 ^a	0,000120 ^a	0,000089 ^a
T3	0,000219 ^a	0,000133 ^a	0,000087 ^a	0,000083 ^a

Médias seguidas da mesma letra na coluna não diferem entre si pelo teste de Tukey a 5%.

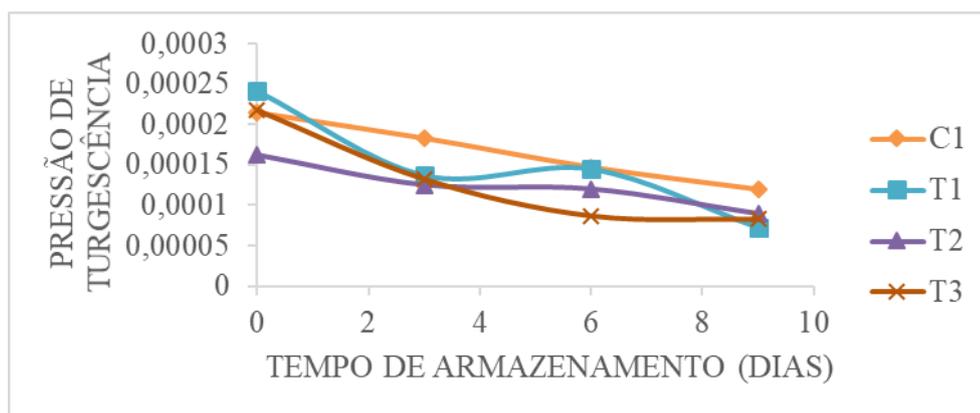


Figura 15 - Pressão de turgescência dos mamões revestidos com PCC e Pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C), amostra T1 (com solução filmogênica), T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do armazenamento

5.4.4 Sólidos solúveis (°Brix)

O teor de sólidos solúveis apresentou até o dia 3 o mesmo comportamento (Figura 16), exceto o tratamento T3, em que se viu uma desordem fisiológica, o que pode ser um processo fermentativo consumido para ser usado. Observa-se também que no tempo 6 ocorre um processo de aumento desse brix para T1, T2 e T3, o que pode ser o processo respiratório do fruto. No tratamento C, houve redução nos sólidos solúveis, que é um dos principais indícios de deterioração e início da senescência do fruto pelo metabolismo do processo de maturação (PEREIRA *et al.*, 2005).

A redução da taxa de respiração diminui a velocidade de consumo dos metabólitos dos frutos, resultando em menores taxas de incremento de sólidos de polpa de frutas de papaia revestidas, atrasando o processo de amadurecimento. Isso pode ser observado no presente estudo com frutos não revestidos no tratamento C registrando um rápido aumento da concentração de sólidos solúveis quando eles atingem a senescência.

O aumento no teor de sólidos solúveis pode ser atribuído ao acúmulo de açúcares e ao aumento da acidez, que gera formação do ácido galacturônico no processo de degradação da parede celular, procedimento que ocorre durante o amadurecimento do mamão, ainda que em pequena escala (COSTA; BALBINO, 2002).

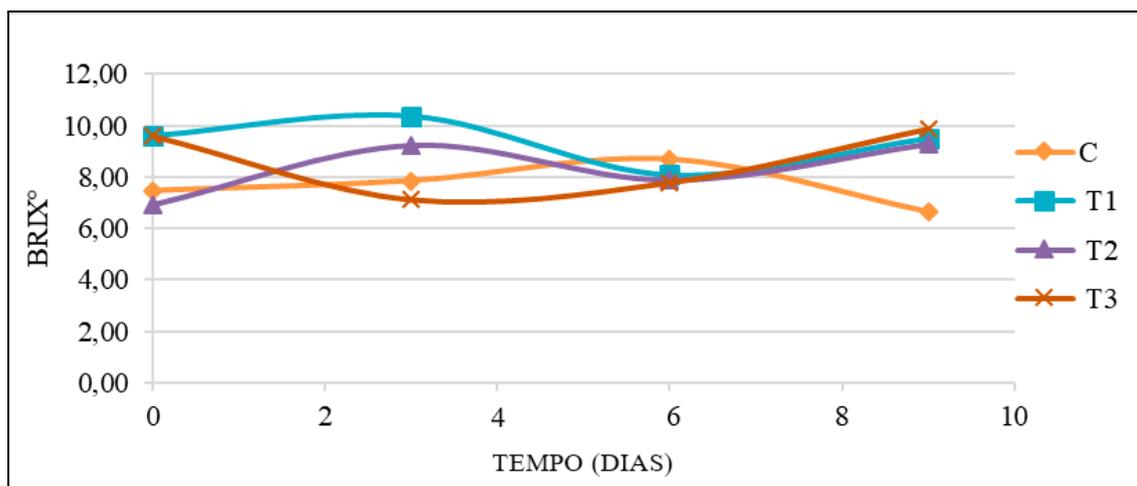


Figura 16 - Sólidos Solúveis em mamões revestidos com PCC e Pectina com NPZ, amostra controle sem imersão filmogênica (C), amostra T1 (com imersão filmogênica); T2 (0,2% de nanopartículas de zinco) e T3 (0,4% de nanopartículas de zinco), em função do tempo

5.5 Conclusão

A pectina cítrica incorporada com nanopartículas de zinco apresenta capacidade de formação de filmes, mostrando vantagens para o desenvolvimento de novos ecomateriais com menor custo.

Os filmes apresentaram perdas de massa quando não revestidos com pectina cítrica (C), enquanto o T3 (pectina com NPZ á 4%) obteve a menor perda de massa, sendo assim eficiente o revestimento com NPZ. Quanto à pressão de turgescência, ela se comportou dentro do esperado e, quando analisados os sólidos solúveis, o tratamento com maior quantidade de NPZ (T3) se manteve constante.

A acidez no tratamento com NPZ (T2 e (T3) concentrou menor teor de açúcar, o que infere eficácia quanto ao retardamento do amadurecimento do fruto.

Observou-se que, quando analisadas as perdas de massa do fruto revestido com NPZ, o controle teve maior perda. A acidez do tratamento sem NPZ foi maior quando comparado com os outros tratamentos, mostrando a eficiência da incorporação da NPZ. A pressão de turgescência se comportou dentro do esperado e, quanto à análise de sólidos solúveis, o tratamento com maior quantidade de NPZ se manteve constante.

5.6 Referências

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). A.O.A.C. Official methods of analysis of the Association of Official Analytical Chemists

International. Arlington: Patrícia Cuniff, 1997. p.37-10, 42-2, 44-3, 45-16, 1997

ASSOCIATION OF OFFICIAL ANALYTICAL CHEMISTS (AOAC). Official methods of analysis of the Association of Analytical Chemists International. 18.ed. Washington, 1583p.,2005

AQUINO, A. B.; BLANK, A. F.; SANTANA, L. C. L. A. Impact of edible chitosan–cassava starch coatings enriched with *Lippia gracilis* Schauer genotype mixtures on the shelf life of guavas (*Psidium guajava* L.) during storage at room temperature. **Food Chemistry**, v.171, p.108-116, 2015.

AZEREDO. H. M. C; FURTADO, R. F.; ROSA, M. de F.; MATTOSO, L. H. C. Aplicação da nanotecnologia em embalagens de alimentos. fundamentos de estabilidade de alimentos. Cap 9, p.295, 2003.

BALDEZ, R. A. **Revestimentos de amido, nanofibras de celulose e metabissulfito de sódio em goiabas (*psidium guajava* L.) minimamente processadas**. Dissertação (Mestrado em m Engenharia de Biomateriais), 79p. il. CHAMORRO ETAL Universidade Federal de Lavras, Lavras, MG, 2016.

BESINELA JÚNIOR, E.; MONARIM M. M. S.; CAMARGO, M.; MAHL, C. R. A.; SIMÕES, M. R.; SILVA, C. F. da. Efeito de diferentes biopolímeros no revestimento de mamão (*carica papaya* L.) minimamente processado. **Revista Varia Scientia Agrárias**, v.1, n.1, p.131-142, 2010.

CERQUEIRA, T. S.; JACOMINO, A. P.; SASAKI, F. F.; ALLEONI, A. C. C. Recobrimento de goiabas com filmes proteicos e de quitosana. **Bragantia**, v.70, p.216-221, 2011.

CHAMORRO, S.; VIVEROS, A.; ARIJA, I.; BRENES, A. Use of grape polyphenols in poultry nutrition. **Rev. Compl. Cienc. Vet.**, vl.7, n.1, p.14, 2015.

COSTA, A. F. S.; BALBINO, J. M. S. Características da fruta para exportação e normas de qualidade. In: FOLEGATTI, M. I. S.; MATSUURA, F. C. A. U. (ed.). Mamão: pós-colheita. Brasília, DF: **Embrapa Informação Tecnológica**, p.12-18, 2002. (Série Frutas do Brasil, 21).

COSTA, D. M. A.; SANTOS A. F. D.; SILVA E. D.; SILVA I. A. Desenvolvimento e caracterização de filmes à base de amido de feijão macáçar (*Vigna unguiculata* (L.) Wap. **HOLOS**, v.7, p.2-16, 2017.

EMBRAPA-SEBRAE. **Catálogo brasileiro de hortaliças: saiba como plantar e aproveitar 50 das espécies mais comercializadas no país**, 2010. Brasília-DF. Disponível em:<http://www.ceasa.gov.br/dados/publicacao/Catalogo%20hortalicas.pdf>. Acesso em: 5 jun. 2020.

FINGER, F. L.; VIEIRA, G. **Controle da perda pós-colheita de água em produtos hortícolas**. Viçosa: UFV, p.29, 2002.

HUBER, D. J.; KARAKURT, Y.; JEONG, J. Pectin degradation in ripening and

wounded fruits. **Revista Brasileira de Fisiologia**, v.13, n.2, p.224-241, 2001.
KESTER, J. J.; FENNEMA, O. R. Edible films and coatings: a review. **Food Technology**. v.10, n.12, p.47-59, 1986.

OLIVEIRA, L. C. da S. Avaliação físico-química do abacate (*persea americana* Mill.) com uso de revestimento comestível produzido à base da pectina do pomelo (*Citrus grandis*). Trabalho de Curso (Bacharelado em Engenharia de Alimentos), Instituto Federal de Educação Ciência e Tecnologia Goiano, Campus Rio Verde, GO.

PEREIRA, J. M. A. K.; MINIM, V. P. R.; PUSCHMANN, R.; VANETTI, M. C. D.; SOARES, N. F. F.; MORETTI, C. L. VIEIRA, J. V. 2008. Qualidade físico-química de mini-cenouras revestidas. **Revista Ceres**, v.55, n.6, p.537-542, 2008.

VALDÉS, A., MELLINAS, A.C., RAMOS, M., BURGOS, N., JIMÉNEZ, A., GARRIGÓS, M.C. Use of herbs, spices and their bioactive compounds in active food packaging. **RSC Advances**, n.50, p.403-420, 2015.

6 CONCLUSÃO GERAL

Os filmes produzidos de pectina cítrica incorporadas com nanopartículas de zinco apresentam boas características quanto à manuseabilidade e uniformidade. Quando analisados com a incorporação de NPZ, os filmes de pectina cítrica não influenciaram nas propriedades mecânicas nem nas propriedades de barreira ao vapor da água. Assim, abre-se uma perspectiva para o estudo de uma metodologia que possibilite maior resistência à água nos filmes produzidos.

Quando estudadas as perdas de massa do fruto revestido com NPZ, a amostra controle teve maior perda a partir do tempo 6. A acidez do tratamento sem NPZ foi maior quando comparado com os outros tratamentos, mostrando a eficiência da incorporação da NPZ. A pressão de turgescência se comportou dentro do esperado e, quanto à análise de sólidos solúveis, o tratamento com maior quantidade de NPZ se manteve constante.

ANEXO - Avaliação Visual dos Mamões Papaya (*Caricae Papaya L.*)

Tempo 0



Tempo 3



Tempo 6



Tempo 9

