

5.01.99 - Agronomia

NANOCRISTAIS DE CELULOSE NA PRODUÇÃO DE MATERIAIS COM APLICAÇÕES TECNOLÓGICASAmanda S. Soares^{1*}, Ângela F. Oliveira², Daniel Pasquini³, Wilson P. F. Neto⁴

1. Graduanda em Agronomia da Universidade Federal do Triângulo Mineiro (UFTM) - Campus Iturama

2. Graduanda em Química da UFTM (Campus Uberaba)

3. Professor do Instituto de Química da Universidade Federal de Uberlândia (UFU)

4. Químico do Instituto de Ciências Exatas, Naturais e Educação (ICENE) da UFTM/Orientador

Resumo

Coberturas comestíveis a base de polímeros são usadas para desacelerar a taxa de degradação e prolongar a vida útil de alimentos. Uma forma de aperfeiçoar o desempenho desses polímeros é a adição de nanopartículas. Neste cenário, os nanocristais de celulose (CNC) tem se destacado, pois seu uso leva à formação de nanocompósitos com propriedades mecânicas e de barreira superiores em relação ao polímero puro. O objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos de CNC/PVA e avaliá-los enquanto revestimentos comestíveis para uvas de mesa. A aplicação da cobertura foi realizada por imersão dos frutos nas diferentes suspensões filmogênicas formuladas. Foram analisadas perda de massa fresca, sólidos solúveis totais e acidez titulável dos frutos ao longo do tempo. Os revestimentos nanocompósitos mostraram-se mais eficazes inibindo o amadurecimento e a transpiração. O tempo de prateleira da uva foi aumentada em até 8 dias, isso pode ter um impacto significativo na cadeia produtiva desta fruta.

Palavras-chave: Nanocompositos; pós colheita de frutas; *Vitis vinífera*.

Apoio financeiro: FAPEMIG/BIC

Trabalho selecionado para a JNIC: UFTM - Iturama

Introdução

No Brasil, as perdas pós-colheita de alimentos perecíveis, tais como frutas e hortaliças, chegam a 40 % do total produzido. Nesse cenário, o desenvolvimento de coberturas comestíveis a base de polímeros é uma tecnologia emergente de grande potencial para prolongar a vida útil de alimentos, em especial de frutos. As coberturas atuam principalmente como uma barreira semipermeável contra gases e vapor de água, desacelerando a taxa de degradação do fruto. Além disso, essas coberturas podem transportar compostos funcionais (p. ex. antioxidantes, antimicrobianos, antifúngicos etc) e/ou melhorar a integridade mecânica e as características de manuseio do fruto.

Os polímeros mais utilizados na elaboração de coberturas comestíveis são as proteínas, os polissacarídeos e os lipídios, ou combinação desses. O Poli (álcool vinílico), PVA, é um polímero sintético, de grande importância industrial. É biodegradável, não tem odor e possui baixa toxicidade oral, sendo a dose letal de 20g/kg, além de ter absorção pelo intestino considerada mínima não se acumulando no organismo. Este biopolímero é eficaz na formação de filmes, sendo que seus filmes possuem boas propriedades mecânicas (tenacidade e resistência à abrasão), ópticas (transparente) e sensoriais (insípido). No entanto, são sensíveis à umidade apresentando alto coeficiente de permeabilidade ao vapor d'água, o que limita suas aplicações como revestimento.

Uma maneira de aperfeiçoar o desempenho desse polímero, é com a adição de nanopartículas. Dentre os diferentes tipos de nanopartículas, os nanocristais de celulose (CNC) tem se destacado, pois os nanocompósitos baseados em CNC geralmente exibem propriedades térmicas, mecânicas e de barreira superiores em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais, e adicionalmente possuem um apelo ambiental. Os CNC são partículas de celulose aciculares de alta cristalinidade e com, pelo menos, uma dimensão \leq a 100 nm. Nesse sentido o objetivo deste trabalho foi desenvolver nanocompósitos de CNC/PVA e avaliá-los enquanto revestimentos comestíveis para uvas de mesa.

Metodologia

Extração das nanopartículas: os CNC foram extraídos a partir de polpa Kraft de *Pinus* via hidrólise ácida. A hidrólise foi realizada a 45°C, durante 90 min, utilizando 20 mL de H₂SO₄ 9,17 M por grama de fibra. Imediatamente após a hidrólise a suspensão foi diluída, centrifugada, dialisada com água até pH \approx 5,5–6,0, tratada com ultrassom e armazenada sob refrigeração. **Microscopia eletrônica de transmissão (MET):** A morfologia dos CNC foi analisada em um equipamento Hitachi HT770, e as dimensões determinadas usando o software ImageJ. **Suspensões filmogênicas:** diferentes formulações foram elaboradas a partir de uma solução aquosa de PVA a 3% (m/v), glicerol (plastificante) e suspensão de CNC a 1% (m/v). As proporções em massa entre CNC:Glicerol:PVA foram (F1) 0:10:100; (F2) 3:10:100; (F3) 5:10:100; (F4) 10:10:100. O PVA usado era 99% hidrolisado e de MM 89000 – 98000. Antes do uso essas misturas foram agitadas mecânicamente por 1h para homogeneização.

Seleção do fruto: Uvas *Vitis vinífera* cv. *Benitaka* foram adquiridas em estágio comercial de maturação,

foi realizada a seleção de frutos que não apresentavam visualmente nenhum problema, como rachaduras, maturação desuniforme e tamanho fora do padrão. As bagas foram separadas dos cachos, uma a uma, deixando o pecíolo. Logo após, foram lavadas em água corrente e sanitizadas em solução de NaOCl 0,01 % (m/v) por 30 min e secas ao ar livre. *Aplicação da Cobertura:* foi realizada por imersão dos frutos nas suspensões filmogênicas F1, F2, F3 ou F4 por 1 min. Posteriormente, os frutos foram secos ao ar livre por 4h. Para efeitos de comparação um tratamento controle (F0) foi feito usando apenas em água deionizada. As uvas foram acondicionadas sob Temp = 8,4°C ± 1°C e RH = 44% ± 2%.

Análise da qualidade dos frutos: i) *perda de massa fresca* - foi avaliada através de pesagem em balança de precisão nos tempos: 2, 4, 7, 10, 13 e 22 dias após imersão em suspensão de filme, e a porcentagem calculada em relação a massa inicial do fruto; ii) *solídeos solúveis totais (SST)* - essa determinação foi efetuada em refratômetro a partir do suco extraído por esmagamento e posterior filtração das amostras, sendo expressa em °Brix; nos tempos: 0, 4, 8, 12 dias após imersão em suspensão de filme iii) *acidez titulável (AT)* - foi feita por titulação volumétrica de ≈ 4g de suco, com NaOH 0,05 mol.L⁻¹ e ponto de viragem pH = 7,0. O resultado foi expressa em g de Ácido Tartárico por 100g de suco, 0, 4, 8, 12 dias após imersão em suspensão de filme. Foram utilizadas 200 uvas, sendo 40 uvas em cada tratamento e 3 destinadas para cada análises em cada tempo.

Resultados e Discussão

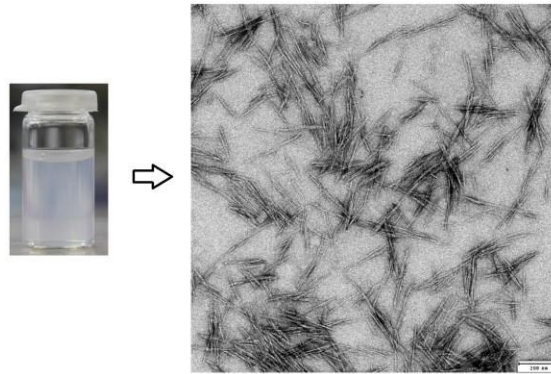
CNCs: As observações microscópicas, da suspensão coloidal obtida, permitem afirmar que foram obtidas nanopartículas com formato acicular (**Figura 1**), logo as condições de extração foram adequadas. As dimensões dos CNC, isto é, comprimento médio (L) e largura (D) e razão de aspecto (L/D), obtidos a partir de várias imagens de TEM, foram de 130 ± 37 nm, 6,7 ± 1,8 nm e ≈ 19 (**Tabela 1, Figura 2**). O limiar de percolação dos CNC foi calculado a partir da razão de aspecto encontrado e assumindo uma densidade de 1,6 e 1,3 g.cm⁻³ para a os CNC e a matriz de PVA, respectivamente. O valor encontrados foi de 4,4% em massa.

A perda de massa fresca ocorre principalmente por causa da transpiração, assim, quanto maior a perda de massa, maior a passagem de vapor d'água, levando ao murchamento e amolecimento dos frutos. A redução na perda de massa pode promover um possível aumento da vida de prateleira das frutas. Como pode ser visto na **Figura 3**, os revestimentos com CNC apresentaram menor perda de massa ao longo do tempo, tanto em relação à formulação F1 (sem adição de nanopartículas) quanto em relação ao controle F0 (tratamento sem revestimento). Isso ocorre, pois os CNC funcionam como uma barreira física ao vapor de água. Após 22 dias de armazenamento, ao comparar os valores de perda de massa de F3 em relação ao controle, observou-se que F0 perdeu a mesma quantidade de massa que F3 em apenas 14 dias. Isso indica que o revestimento F3 pode aumentar a vida de prateleira das uvas em até 8 dias. Além disso, no 22º dia as frutas recobertas com F3 ainda exibiam aspecto visual agradável e próprio para o consumo (**Figura 4**). Considerando os desvios padrões obtidos, não houve diferença significativa, entre os tratamentos F1 e F2, isso provavelmente está relacionado a quantidade de CNC em F2 ser menor do que o limiar de percolação.

Os SST, são em sua maioria açúcares, tendem a aumentar com o amadurecimento, devido à maior degradação ou biossíntese de polissacarídeos e/ou em decorrência da desidratação. Observou-se um aumento de SST em função dos dias de armazenamento, tanto para o controle quanto para as uvas recobertas. Também constatou-se que os valores apresentados de SST para a uva recoberta com F3 foram menores quando comparados com F1 e F0 (**Figura 5**). Desta forma, os resultados indicam que na uva controle pode ter ocorrido maior amadurecimento/senescência das frutas ou ainda, maior perda de água, provocando acúmulo de açúcares nas mesmas.

A acidez da uva é decorrente principalmente pela presença dos ácidos tartárico e málico. Eles não só contribuem para a acidez, como também para o aroma característico. O teor de ácidos orgânicos, usualmente diminui com a maturação dado o processo respiratório (oxidação) ou da sua conversão em açúcares. Foi constatada um aumento da quantidade de ácido por grama de suco com o passar do tempo (**Figura 6**). Ademais o controle obteve maior acidez quando comparado às uvas revestidas no 22º dia. Essa tendência pode ser explicada pela desidratação dos frutos. A oscilação nos valores de AT, pode estar relacionada ao fato do experimento ser destrutivo e em cada dia uma baga diferente ter sido usada.

Figura 1: Foto da suspensão obtida (esquerda). Imagem de TEM dos CNC extraídos (direita).



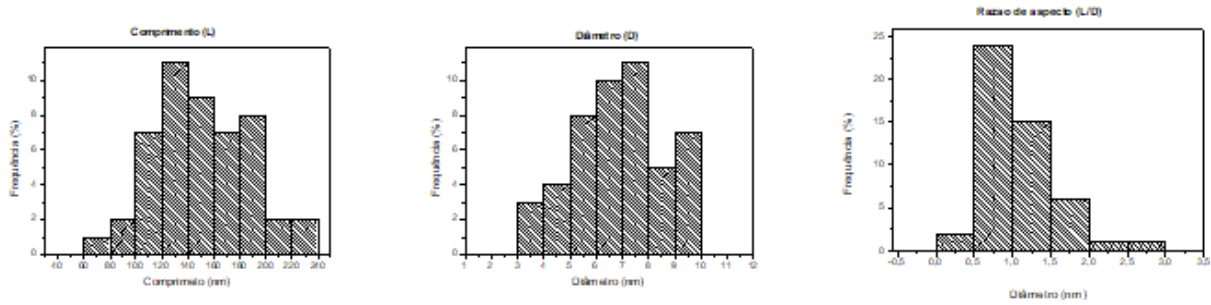
Fonte: Os próprios autores

Tabela 1: Comprimento, diâmetro e razão de aspecto médio calculados a partir das imagens de TEM.

	Comprimento (nm)	Diâmetro (nm)	Razão de aspecto (nm)
NCC	130 ± 37	6,7 ± 1,8	19

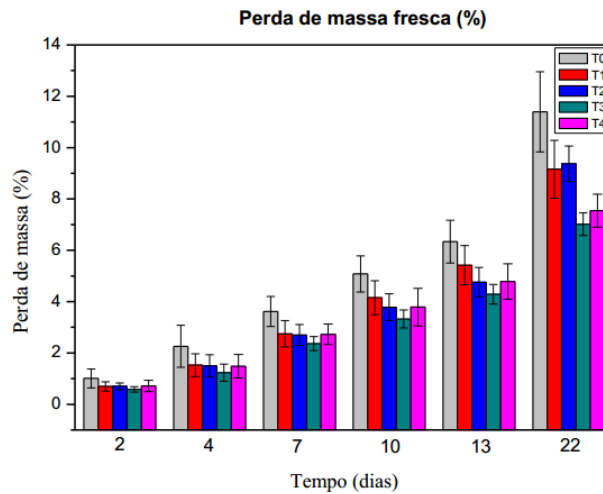
Fonte: Os próprios autores

Figura 2: Distribuição das dimensões de comprimento (L), de diâmetro (D) e razão de aspecto (L/D) para NCC obtidas através de várias imagens de TEM.



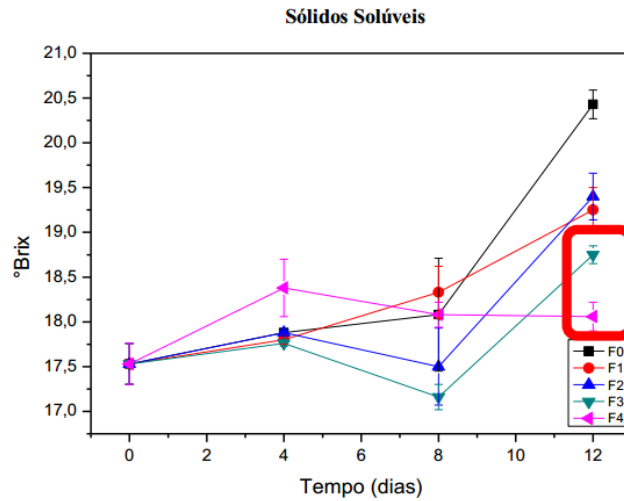
Fonte: Os próprios autores

Figura 3: Porcentagem de perda de massa fresca das uvas



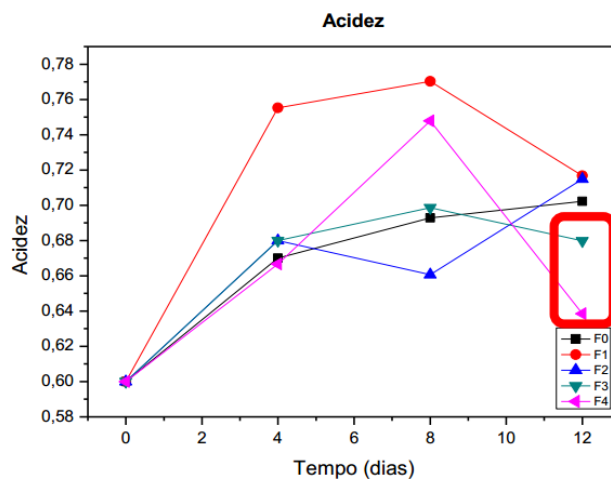
Fonte: Os próprios autores

Figura 4: Porcentagem de sólidos solúveis expressa em graus brix



Fonte: Os próprios autores

Figura 5: Acidez titulável das uvas



Fonte: Os próprios autores

Figura 6: Resultado visual das uvas após 22 dias de armazenamento



Fonte: Os próprios autores

Conclusões

Os resultados obtidos indicam que os revestimentos nanocompósitos foram mais eficazes, inibindo o amadurecimento e/ou transpiração e, conseqüentemente, aumentando o tempo de prateleira da uva. O aumento do tempo de prateleira da uva foi de até 8 dias, isso poderia minimizar as perdas pós-colheita relacionadas à cadeia produtiva desta fruta levando a um significativo impacto econômico.

Referências bibliográficas

- 1- DEMERLIS, C. C & SCHONEKER, D. R. *Food and Chemical Toxicology*, 41, 319-326.
- 2- FLAUZINO NETO, W. P. *et al.* (2016). *Carbohydrate polymers*, 153, 143-152.
- 3- VICENTINO, L. S. *et al.* (2011). *Química Nova*, 34, 1309-1314.