



**UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO
PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS**

LAIANE KEYLLA SILVA GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOCOMPÓSITOS PARA FOTOPROTEÇÃO EM
FRUTOS**

JUAZEIRO-BA

2019

LAIANE KEYLLA SILVA GOMES

**PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES
NANOCOMPÓSITOS PARA FOTOPROTEÇÃO EM
FRUTOS**

Trabalho apresentado à Universidade Federal do Vale do São Francisco - UNIVASF, Campus Juazeiro-BA, como requisito para obtenção do título de Mestre em Ciência dos Materiais.

Orientador: Prof. Dr. Douglas de Britto

JUAZEIRO-BA

2019

G633p Gomes, Laiane Keylla S.
Preparação e caracterização de filmes nanocompósitos para fotoproteção em frutos / Laiane Keylla Silva Gomes. -- Juazeiro, 2019.

xii 55 fil.; 29 cm

Dissertação (Mestrado em Ciência dos Materiais) - Universidade Federal do Vale do São Francisco, Campus, Juazeiro, 2019.

Orientador (a): Prof. Dr. Douglas de Britto

1. Ciências dos Materiais. 2. Nanopartículas. 3. Filme comestível. 4. Revestimento ativo. I.Título. II. Britto, Douglas de. III. Universidade Federal do Vale do São Francisco.

CDD 620.11

Ficha catalográfica elaborada pelo Sistema Integrado de Biblioteca SIBI/UNIVASF
Bibliotecário: Renato Marques Alves, CRB 5 -1458.

FUNDAÇÃO UNIVERSIDADE FEDERAL DO VALE DO SÃO FRANCISCO

Avenida Antônio Carlos Magalhães, 510 - Santo Antônio. CEP: 48902-300 Juazeiro/BA

Tel/Fax: (74)21027645, www.univasf.edu.br/~cpgcm**COLEGIADO DE PÓS-GRADUAÇÃO EM CIÊNCIA DOS MATERIAIS****Preparação e caracterização de filmes nanocompósitos para fotoproteção
em frutas por**

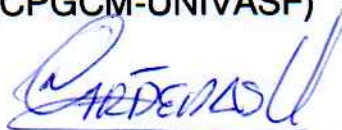
Laiane Keylla Silva Gomes

Dissertação de mestrado APROVADA em sessão pública no dia 25 de fevereiro de dois mil e dezenove perante a banca examinadora constituída pelos seguintes professores:



Prof. Dr. Douglas de Britto

(CPGCM-UNIVASF)



Prof. Dr. Nelson Cárdenas Olivier

(CPGCM-UNIVASF)



Prof. Dr. Sergio Tonetto de Freitas

(Embrapa Semiárido)

AGRADECIMENTOS

A Deus por me alimentar diariamente com a força do divino Espírito Santo, compreendendo que tudo posso naquele que me fortalece;

A minha família, em especial a minha mãe Iraci Tereza pelo amor incondicional;

Ao meu noivo André Sá por todo amor, incentivo e companheirismo em todos os momentos;

A família Rodrigues Pereira que me acolheu em Petrolina-PE, por toda credibilidade em mim depositada;

Ao meu orientador professor Douglas de Britto, por todo apoio e aprendizado desenvolvidos ao longo da condução deste trabalho;

A Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA) e ao Laboratório de Pós-colheita (CPATSA) e UNIVASF pela estrutura para desenvolver o trabalho;

A Fazenda Barreiro de Santa Fé, Petrolina-PE, pela doação dos frutos;

A pesquisadora Maria Auxiliadora Coelho de Lima, pela colaboração;

A Joabe Santos de Almeida, Marcelo Silva e Edson Lima pelas as medidas e tratamentos dos dados de espectroradiância.

A bolsista Dirliane Duarte pela disponibilidade e contribuição imprescindível;

Aos colaboradores desta pesquisa, que direta ou indiretamente, contribuíram para que este trabalho atingisse a meta proposta inicialmente.

RESUMO

Muitos polissacarídeos e seus derivados possuem propriedade filmogênica que, aliada à propriedade de barreira e reflexiva de nanopartículas, formam filmes nanocompósitos (NC) com aplicação potencial como fotoprotetores em frutos. Assim, objetivando esta aplicação em frutos como a manga, filmes NC foram obtidos a partir de galactomanana (GLM) e cargas inorgânicas de argilominerais. A GLM foi extraída de vagens de algaroba (*Prosopis juliflora* (SW) DC) e as cargas inorgânicas obtidas a partir de síntese ou extração de argilominerais como caulinita, montmorilonita, vermiculita e hidroxiapatita. A formulação utilizada consistiu em 125 mg de GLM e 25 mg de argilominerais dissolvidos em 25 ml de água, sendo o filme obtido pela metodologia de *casting*. Após a secagem, os filmes foram caracterizados por Microscopia Óptica, Microscopia Eletrônica de Varredura, espectroscopia UV-Visível, espectroscopia no infravermelho (FTIR), Propriedades mecânicas, Permeabilidade ao vapor de água e Coloração. Os resultados indicaram que as melhores formulações foram a montmorilonita (MC) e a hidroxiapatita sintetizada (HS), pois apresentaram as melhores distribuições de partículas (MEV), maiores decréscimos das radiações infravermelha e ultravioleta e baixa variação de coloração, e.g., para MC as variações foram $\Delta L^* = 0,6 \pm 0,3$; $\Delta C^* = -1,92 \pm 0,08$; $\Delta^{\circ}h = 2,8 \pm 0,5$. A partir destes resultados, as formulações baseadas em MC e HS foram escolhidas para o estudo de fotoproteção em condição simulada em câmara controlada. Os resultados mostraram que os revestimentos conferem proteção ao fruto principalmente baixando a temperatura superficial em até 4 °C em relação ao controle. Foram acompanhadas também as mudanças fisiológicas como perda de massa, variação colorimétrica, textura, sólidos solúveis e massa seca dos frutos em condição simulada de fotodegradação. Em relação à variação colorimétrica o ΔL^* , que foi menor para os revestimentos HS e MC tanto em relação ao controle como o revestimento padrão de caulinita. Estes resultados indicam a efetividade de atuação dos revestimentos como barreira fotoprotetora, mesmo em condições bastante diluídas. Desta forma, as formulações baseadas tanto em HS como MC apresentaram qualidades ideais para aplicação como revestimento fotoprotetor.

Palavras-chave: galactomanana, nanopartículas, filme comestível, revestimento ativo, manga

ABSTRACT

Many polysaccharides and their derivatives have a film-forming property that, together with the barrier and reflective properties of nanoparticles, form nanocomposite films (NC) with potential application as photoprotectors in fruit coatings. Thus, aiming at this application for mango, NC formulations were obtained from galactomannan (GLM) and inorganic argillominerals. GLM was extracted from algaroba pods (*Prosopis juliflora* (SW) DC) and the inorganic nanoparticles obtained from the synthesis or extraction of argillominerals such as kaolinite, montmorillonite, vermiculite and hydroxyapatite. The formulation consisted of 5 g/ml GLM and 0,1% of nanoparticles. The films NC were obtained by casting and characterized by Optical Microscopy, Scanning Electron Microscopy (SEM), UV-Visible spectroscopy, infrared spectroscopy (FTIR), mechanical properties, vapor permeability and colorimetry. The results indicated that the more effective formulations were the montmorillonite (MC) and hydroxyapatite (HS) which presented the best distribution of particles (SEM), highest reduction of infrared and ultraviolet radiations and lower colorimetric variation, e.g., for MC was found $\Delta L^* = 0.6 \pm 0.3$; $\Delta C^* = -1.92 \pm 0.08$; $\Delta^{\circ}h = 2.8 \pm 0.5$. Based on these results, MC and HS formulations were chosen for the photoprotection study, which was accomplished in a chamber under controlled condition. The results showed that the coatings confer protection to the fruit mainly lowering the surface temperature up to 4 °C in relation to the control. Physiological changes were also followed, such as mass loss, colorimetric variation, texture, soluble solids and fruit dry mass during the simulated photodegradation condition. One of the most expressive results was regarding the colorimetric variation, mainly the ΔL^* , which was lower for the HS and MC coatings both in relation to the control and the standard kaolinite coating. These results indicate the effective performance of coatings as a photoprotective barrier, even under very dilute conditions. Thus, formulations based on both HS and MC presented ideal qualities for application as photoprotective coating.

Keywords: galactomannan, nanoparticle, edible film, active coating, mango

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Tipos de queimaduras solar em frutos: necrose (A);bronzamento (B);foto-oxidante (C).....	17
Figura 2: Representação da estrutura química da galactomanana	20
Figura 3: Arranjo experimental para o ensaio de tração: garras com a amostra (A); corpo de prova (B).....	30
Figura 4: Experimento montado na câmara sob condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade, simulando situação de campo	32
Figura 5: Análise com o espectroradiômetro	33
Figura 6: Análise da textura.....	34
Figura 7: Experimento montado em campo.....	35
Figura 8: Imagem da vagem (A); endocarpo (B) e sementes (C) da algaroba	36
Figura 9: Galactomanana extraída a partir das sementes de algaroba	37
Figura 10: Espectros de RMN de GLM isolada de sementes de algaroba [Prosopis juliflora (Sw) D]:espectro de RMN ¹ H (A);espectro de RMN de ¹³ C (B)	38
Figura 11: Microscopia Óptica da distribuição de partículas para caulinita (A); hidroxiapatita sintetizada (B) e hidroxiapatita da casca do ovo (C)	40
Figura 12: Imagem dos filmes nanocompósitos: Montmorilonita Comercial (A); Montmorilonita Isolada (B); Hidroxiapatita sintetizada (C) e hidroxiapatita da casca do ovo (D)	41
Figura 13: Variação da transmitância em função comprimento de ondas na região do UV-visível para filmes de galactomanana (GLM) e nanocompósitos contendo os argilominerais caulinita (CL), vermiculita (VM), montmorilonita comercial (MC), montmorilonita isolada de solo argiloso (MI), hidroxiapatita (HS) e hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas do ovo de galinha (HC)	42
Figura 14: Variação da transmitância em função comprimento de ondas na região do infravermelho para filmes de galactomanana (GLM) e nanocompósitos contendo os argilominerais caulinita (CL), vermiculita (VM), montmorilonita comercial (MC), montmorilonita isolada de solo argiloso (MI), hidroxiapatita (HS) e hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas do ovo de galinha (HC)	43
Figura 15: Microscopia Óptica de filmes com nanopartículas: Montmorilonita Isolada (A); Hidroxiapatita Sintetizada (B); Hidroxiapatita da casca do ovo (C)	44
Figura 16: Micrografias dos filmes com nanopartículas: Montmorilonita Isolada (A); Hidroxiapatita da casca do ovo (B).....	45
Figura 17: Gráfico tensão-deformação para a galactomanana e os filmes nanocompósitos	46

Figura 18: Média dos ângulos de contato (n=3) dos filmes de GLM e dos nanocompósitos	48
Figura 19: Variação de temperatura de mangas revestidas e armazenadas em câmara climática a 36 ± 2 °C, simulando situação de queima da casca	49
Figura 20: Variação de temperatura de mangas revestidas e armazenadas em câmara climática a 36 ± 2 °C, simulando situação de queima da casca	51
Figura 21: Variação percentual para perda de massa dos frutos revestidos...	52
Figura 22: Variação dos parâmetros colorimétricos ΔL^* (A); ΔC^* (B); $\Delta^{\circ}h$ (C) para mangas revestidas com soluções fotoprotetoras à base de hidroxiapatita (RHS) e montmorolonita (RMC) em comparação ao controle branco (SR) e controle positivo (caulinita), submetidas à condição de fotodegradação em condição simulada	54
Figura 23: Variação da textura dos frutos revestidos em função do tempo de exposição à fotodegradação em condições controladas	55
Figura 24: Variação de sólidos solúveis (A) e massa seca (B) medidos de acordo com a técnica NIRS.....	56
Figura 25: Variação da temperatura dos frutos revestidos em campo (A) e luminosidade próxima ao local do experimento (B)	57

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Espessura média dos filmes obtidos.....	28
Tabela 2: Deslocamentos químicos de RMN ¹ H e ¹³ C a 80 °C para GLM isoladas de sementes de algaroba [Prosopis juliflora (Sw) DC]	39
Tabela 3: Dados da variação colorimétrica dos filmes nanocompósitos.....	47
Tabela 4: Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/KPa.d.m ²) dos filmes de galactomanana e nanocompósitos com argilominerais de acordo com a norma E96/E96M a 25 °C.....	47

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

C* - Croma

CL - Caulinita

CTC - Capacidade de troca catiônica

EMBRAPA - Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

FTIR - Espectroscopia de Infravermelhos

g - gramas

GLM - Galactomanana

HC - Hidroxiapatita de casca do ovo

HS - Hidroxiapatita sintetizada

IUPAC - União Internacional de Química Pura e Aplicada

l - litro

L* - Luminosidade

m - metros

m/v - Massa por volume

MC - Montmorilonita comercial

MEV - Microscopia Eletrônica de Varredura

mg - miligramas

MI Montmorilonita Isolada

min - Minutos

ml - mililitros

mm - milímetro

MO - Microscopia Óptica

°h - ângulo de Hue

NC - Nanocompósitos

nm - Nanômetros

NP - Nanopartículas

ppm - Partes por milhão

PV - Permeabilidade ao vapor

RMN - Ressonância magnética nuclear

rpm - Rotações por minuto

s - segundos

UNIVASF - Universidade Federal do Vale do São Francisco

UR - Umidade relativa

UV - Ultravioleta

VM - Vermiculita

μm - micrómetro

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO.....	13
2	OBJETIVOS.....	15
2.1	Objetivo Geral	15
2.2	Objetivos Específicos	15
3	FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	16
3.1	Produção de mangas no Vale do São Francisco	16
3.1.1	Fotoproteção em frutos.....	16
3.2	Filmes bionanocompósitos	18
3.3	Galactomananas	19
3.4	Cargas: Nanopartículas.....	21
3.4.1	Caulinita.....	22
3.4.2	Vermiculita	22
3.4.3	Hidroxiapatita.....	23
3.4.4	Montmorilonita	23
4	MATERIAIS E MÉTODOS	25
4.1	Produção dos filmes nanocompósitos.....	25
4.1.1	Extração da galactomanana	25
4.1.1.1	Caracterização da galactomanana por RMN.....	26
4.1.2	Preparação das nanocargas.....	26
4.1.2.1	Caracterização das nanocargas.....	27
4.1.3	Preparação e caracterizações dos filmes	27
4.1.3.1	Propriedades de absorbância na região do UV-visível e Infravermelho.....	28
4.1.3.2	Propriedades Morfológicas.....	29
4.1.3.3	Propriedades Mecânicas	29
4.1.3.4	Variação de Cor	30
4.1.3.5	Permeabilidade	30
4.1.3.6	Ângulo de contato	31
4.2	Avaliação da capacidade fotoprotetora dos filmes NC	31
4.2.1	Em escala laboratorial	31
4.2.1.1	Radiação e luminosidade incidente.....	32
4.2.1.2	Temperatura.....	33
4.2.1.3	Perda de massa	33

4.2.1.4	Cor.....	33
4.2.1.5	Textura	33
4.2.1.6	Sólidos solúveis e massa seca por Espectroscopia no Infravermelho Próximo	34
4.2.2	Em campo experimental	34
5	RESULTADOS E DISCUSSÃO	36
5.1	Matriz polimérica	36
5.1.1	Galactomananas a partir de sementes de algarobeira	36
5.1.1.1	Análise da galactomanana por RMN	37
5.2	Nanopartículas	39
5.2.1	Morfologia das nanocargas	39
5.3	Filmes nanocompósitos.....	40
5.3.1	Caracterização dos filmes	40
5.3.1.1	Transmitância na região no UV-visível	41
5.3.1.2	Transmitância e características por FTIR.....	42
5.3.1.3	Morfologia.....	44
5.3.1.4	Propriedades mecânicas	45
5.3.1.5	Cor.....	46
5.3.1.6	Permeabilidade ao vapor de água.....	47
5.3.1.7	Ângulo de contato	48
5.4	Avaliação da capacidade fotoprotetora dos filmes NC	49
5.4.1	Em escala laboratorial	49
5.4.1.1	Resposta espectral e luminosidade incidente	49
5.4.1.2	Temperatura	50
5.4.1.3	Perda de massa	51
5.4.1.4	Varição colorimétrica da casca da manga.....	52
5.4.1.5	Textura	54
5.4.1.6	Sólidos solúveis e massa seca.....	55
5.4.2	Teste em campo experimental.....	56
6	CONCLUSÕES.....	58
7	PERSPECTIVAS FUTURAS	59
8	TRABALHOS PUBLICADOS	60
9	REFERÊNCIAS	61

1 INTRODUÇÃO

O Nordeste é uma região de intensa radiação solar, a principal fonte de energia para os processos biológicos. No entanto, o excesso de exposição ao sol de alguns frutos causa danos decorrentes de queimaduras solares que provoca mudanças estruturais e morfológicas. Segundo o IBGE (2017) a Região do Vale do São Francisco é uma das regiões mais importantes para a fruticultura nacional. Entre os diversos municípios que compõem a região temos Petrolina (PE), que possui o maior valor de produção no ranking nacional das frutíferas. A alta tecnologia, associada ao clima e a irrigação, produzem frutos de excelentes qualidades, geralmente direcionadas ao mercado internacional. Segundo a CODEVASF (2018), é característico da região diversas culturas temporárias e permanentes principalmente de uva, coco, goiaba, banana e manga, sendo este último, frequentemente acometido pelos danos de queimaduras solares. Se o dano for leve, a queimadura de sol produzirá pontos descoloridos ou amarelados na superfície dos frutos e nos casos mais graves, a casca fica mais espessa, na tonalidade marrom-amarelada ou preta, com leves depressões. Com estes aspectos os frutos são pouco comercializáveis. Nesse contexto, uma área que tem despertado bastante atenção é a nanotecnologia aplicada a sistemas de liberação e nanoformulações, baseado nas aplicações voltadas para o agronegócio (GRAEFF, 2012).

A nanotecnologia iniciou na agricultura com um grande potencial, uma vez que permitiu a construção de novas ferramentas moleculares para detecção de pragas, novos sistemas para controle de pragas, assim como criou sistemas capazes de causar maior absorção de nutrientes pelas plantas e desenvolveu sistemas de liberação modificada para pesticidas (KUZMA; VERHAGE, 2006).

Nesse contexto, filmes nanocompósitos (NC) são alternativas potenciais para contornar as queimaduras solares em frutos. Materiais NC tem despertado grande interesse nos últimos anos devido à sua área superficial elevada e estabilidade térmica (DONG et al., 2012). Os filmes NC com matriz de polissacarídeo podem ser obtidos a partir de galactomanana (GLM) que é um

material filmogênico encontrado no endosperma de plantas leguminosas como a algaroba [*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C] (VIEIRA et al., 2006).

Recentemente, pesquisas têm mostrado que a GLM tem potencialidade para ser utilizada na formulação de filmes (CERQUEIRA et al., 2009; CERQUEIRA et al., 2011a). Esta matriz polimérica pode ser associada a nanocargas que já são empregadas para diversos fins, como por exemplo, a montmorilonita (DORNELAS et al., 2015) e hidroxiapatita (TEIXEIRA et al., 2017) são aplicadas na cosmetologia na formulação filtro solares; a vermiculita (PERALTA, 2009) é usada na agricultura como condicionantes de solos ácidos e argilosos e como veículo para inseticidas; a caulinita (GLENN; PUTERKA, 1998) é empregada no campo para diminuir as queimaduras solares em frutos.

Desta forma, a combinação destas duas propriedades da GLM e dos argilominerais, formam os filmes nanocompósitos funcionais que são promissores como fotoprotetor para reduzir o stress solar em diversas culturas.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo Geral

Desenvolver filmes nanocompósitos baseados em polissacarídeos e nanocargas para serem aplicados como fotoprotetor em frutos.

2.2 Objetivos Específicos

- Preparar e caracterizar nanopartículas minerais de hidroxiapatita, montmorilonita, caulinita e vermiculita;
- Extrair e caracterizar galactomanana a partir de sementes de algaroba;
- Preparar filmes nanocompósitos a partir de matriz polimérica de galactomanana com cargas nanoparticuladas;
- Caracterizar as propriedades morfológicas, mecânicas, ópticas e colorimétricas dos filmes nanocompósitos;
- Realizar estudo em condições controladas para verificar o efeito fotoprotetor dos filmes em manga revestidas.

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1 Produção de mangas no Vale do São Francisco

O Brasil é um dos maiores produtores mundiais de manga (*Mangifera indica L.*), que é um fruto tropical de grande aceitação pelos consumidores devido à sua composição nutricional e suas características exóticas (FONSECA et al., 2016). A principal cultivar é a Tommy Atkins que ocupa cerca de 80% dos plantios no Brasil, principalmente pela sua maior resistência a pragas e doenças (SILVA et al., 2014).

O Vale Submédio São Francisco (Polo Petrolina-Juazeiro) destacou-se nas últimas décadas como um dos importantes centros exportadores de fruticultura no Brasil, com enfoque ao cultivo da manga, isto se deve sobretudo a uma capacidade crescente de produção, detenção de tecnologia necessária para produzir frutas com o padrão de qualidade exigido internacionalmente, além de possuir condições edafoclimáticas diferenciadas que permitem o cultivo de várias espécies durante o ano todo (BRANCO, 2014). Como reflexo da procura comercial nos mercados interno e externo, a manga vem alcançando preços compensadores, contudo, para que se tenha êxito na sua cultura é preciso adotar práticas adequadas de cultivo, de modo que o produto atenda às exigências do mercado consumidor e tenha boa qualidade e o custo de sua produção seja competitivo (FONSECA et al., 2006). A intensa exposição ao sol, principalmente em algumas épocas do ano, resulta em queima da casca da manga, o que torna os frutos impróprios para o consumo, perdendo assim seu valor comercial. (LIMA, 2018).

3.1.1 Fotoproteção em frutos

A radiação solar é a principal fonte de energia para os processos físicos, químicos e biológicos, no entanto a intensa exposição ao sol de alguns frutos causa danos decorrentes de queimaduras solares que provocam alterações fisiológicas, altera a composição do pigmento da superfície, prejudica a fotossíntese (TARTACHNYK et al., 2012). Há três tipos básicos queimaduras solares: a necrose que afeta a integridade da membrana celular (Figura 1A); o

bronzeamento solar que causa perda de pigmentação (Figura 1B); e a queima solar foto-oxidante que ocorre quando os frutos são subitamente expostos à luz solar resultando em pontos com a coloração branca (Figura 1C) (RACSKO; SCHRADER, 2012).

Figura 1: Tipos de queimaduras solar em frutos: necrose (A); bronzeamento (B); foto-oxidante (C)



Fonte: A autora (2018)

A dimensão e o posicionamento do fruto na árvore são fatores que influenciam o risco de queimadura solar, a necrose e o bronzeamento atinge os frutos localizados na periferia da copa da planta e expostos ao sol no período da tarde. No entanto, a queimadura solar foto-oxidante pode ocorrer a qualquer momento durante a fase crescimento, incluindo em temperaturas mais amenas (LOLICATO, 2011).

No Vale do São Francisco, onde as altas temperaturas, insolação e radiação solar, principalmente no segundo semestre do ano, favorecem a ocorrência do problema, é importante que sejam adotadas medidas preventivas. Entre as medidas adotadas, a pulverização ou pincelamento das frutas com uma solução de água e caulinita, conhecida popularmente como cal forma uma camada protetora na superfície da manga que restringe a penetração dos raios solares, esta camada é removida no pós colheita na etapa de lavagem dos frutos (LIMA, 2018).

Os produtores internacionais, fazem o uso de suspensões com partículas minerais (argila ou carbonato de cálcio) ou com emulsões de cera para criar um

filme que forneça alguma proteção contra os efeitos prejudiciais de luz solar, essa formulação deve ser aplicada várias vezes durante o ciclo produtivo para manter uma cobertura protetora sobre a fruta, uma vez que aumenta de tamanho (LOLICATO, 2011).

3.2 Filmes bionanocompósitos

No último século, o desenvolvimento de polímeros naturais foi secundário devido ao advento dos polímeros sintéticos da indústria petroquímica com baixo custo. Foi apenas há cerca de duas décadas que pesquisas sobre polímeros naturais foram intensificadas, principalmente devido às questões ambientais associadas aos polímeros sintéticos (JIANG; ZHANG, 2017). Novas pesquisas permitiram o avanço dos biopolímeros com novas características e propriedades para aplicações mais avançadas (SHARMA; MALIK; JAIN, 2018).

Segundo a União Internacional de Química Pura e Aplicada (IUPAC) os biopolímeros são macromoléculas oriundas dos seres vivos que englobam as proteínas, constituídas por aminoácidos, os ácidos nucleicos, formados por nucleotídeos e os polissacarídeos compostos de múltiplas unidades sacarídeas unidas entre si através de ligações glicosídicas (IUPAC, 1992; ZHENG; MONTY; LINHARDT, 2015).

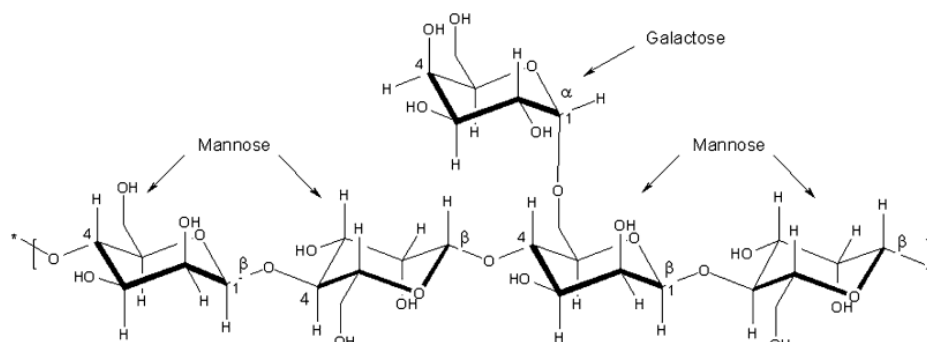
Os polissacarídeos são materiais promissores que podem substituir polímeros sintéticos na confecção de filmes, no entanto, em sua composição natural as aplicações são limitadas devido aos custos mais altos, propriedades físicas e de processamento menores quando comparado com polímeros sintéticos (CERQUEIRA et al., 2011a). Para aumentar sua aplicabilidade, recorre-se à derivatização ou incorporação de nanocargas, que proporciona benefícios nas propriedades físicas, térmicas, ópticas e mecânicas do material, associado a diminuição aos impactos ecológicos (SHANKAR; RHIM, 2018). O uso de nanopartículas de argilominerais como reforço em polissacarídeos e outros polímeros biodegradáveis exibem melhoraria as propriedades dessas matrizes em relação ao polímero puro ou compósitos convencionais devido à sua dispersão polímero-argila em escala nanométrica (RHIM; NG, 2007).

Os filmes bionanocompósitos são materiais híbridos, compostos de espécies naturais e sólidos inorgânicos de várias estruturas e morfologias que são relacionadas em escala nanométrica (10^{-9} m). Estes filmes podem ser empregados na engenharia de tecidos, biomédica, revestimento de vidro, embalagens de alimentos, revestimento de madeira, revestimento de aço, revestimento de drogas e revestimento de frutos, devido a propriedades multidimensionais como biocompatibilidade, atividade antimicrobiana, biodegradabilidade e área superficial elevada (HANIFFA et al., 2016).

3.3 Galactomananas

Galactomananas (GLM) são polímeros naturais comumente usados na indústria alimentícia, principalmente como estabilizante, espessante, emulsificante. Estudos recentes têm mostrado a aplicabilidade de GLM na formulação de filmes devido suas características de formar soluções viscosas a baixas concentrações e ser necessário apenas água para sua preparação (CERQUEIRA et al., 2011a). As galactomananas (Figura 2) são polissacarídeos presentes no endosperma de sementes plantas como as leguminosas. Estes polissacarídeos constituem-se de uma cadeia principal formada por unidades de β -(1-4)-D-manose, com ramificações de α -(1-6)-D-galactose. O teor e a distribuição das unidades D-galactose dependem da origem, da espécie de leguminosa e das técnicas de extração utilizadas para a sua obtenção, causando variações na solubilidade, reologia e outras propriedades (AZERO; ANDRADE, 1999; CERQUEIRA et al., 2011b).

Figura 2: Representação da estrutura química da galactomanana



Fonte:(SECOUARD; GRISEL; MALHIAC, 2007)

Dentre as espécies de leguminosas, cujo endosperma é constituído de galactomanana, as principais fontes comerciais são as espécies: *Cyamopsis tetragonolobus*, *Ceratonia siliqua*, *Caesalpinia spinosa* ou *Caesalpinia tinctoria*. No entanto, outras espécies são capazes de produzir galactomanana, como a algarobeira [*Prosopis juliflora* (Sw.) D.C] (FRANCO et al., 2013). A algarobeira é uma árvore da família das leguminosas (*Leguminosae*, subfamília *Mimosoideae*), espinhosa apresenta altura entre 6 a 15 m e possui vagens ou frutos secos que variam muito quanto ao peso, forma e tamanho. As vagens armazenam em seu interior as sementes envolvidas pelo endocarpo, caracterizado como uma camada resistente e fibrosa (RIBASKI et al., 2009).

Na região semiárida brasileira, essas vagens são tradicionalmente recolhidas e utilizadas como forragem para alimentação animal, um uso que agrega pouco valor ao produto. A fabricação de um produto de maior valor agregado a partir dessas vagens pode contribuir na geração de renda da região produtora, melhorando a qualidade de vida da população. Assim, as sementes de algarobeiras (ovóides achatadas, duras e amarronzadas) são separadas do fruto e o endosperma é dissolvido em água em temperaturas que podem variar entre 20 e 120 °C, seguido por uma etapa de precipitação usando álcool (SOUZA FILHO et al., 2013; AZERO; ANDRADE, 2002; CERQUEIRA et al., 2011a).

3.4 Cargas: Nanopartículas

Os materiais nanocompósitos a base de polímeros, podem ser sintetizados por duas abordagens principais: o enxerto de polímeros naturais ou sintéticos em partículas inorgânicas ou a adição de nanopartículas (NP) adequadamente funcionalizadas nas matrizes poliméricas. Neste estudo foi adotado a adição de nanopartículas inorgânicas na matriz de galactomanana.

As nanopartículas inorgânicas possuem excelentes propriedades ópticas, catalíticas, eletrônicas e magnéticas, que são significativamente diferentes em seus estados granulares. Combinando as atraentes funcionalidades de ambos os componentes, espera-se que nanocompósitos derivados de polímeros orgânicos e nanopartículas inorgânicas exibam propriedades sinergicamente melhoradas (JEON; BAEK, 2010). A incorporação de cargas inorgânicas em polímeros origina materiais com maior resistência mecânica, maior estabilidade térmica ou com propriedades ópticas, magnéticas ou elétricas superiores (ESTEVEES; TIMMONS; TRINDADE, 2004). Estas características dependem das propriedades dos constituintes, da fração volumétrica dos componentes, da forma, disposição das nanocargas e da interação interfacial entre matriz e nanocargas (JEON; BAEK, 2010; ESTEVEES; TIMMONS; TRINDADE, 2004).

De acordo com Glenn e Puterka (1998), no estudo realizado com formulações aquosas com partículas minerais de caulinita quimicamente inertes, aplicadas como revestimento no cultivo de maçãs e peras, apresentou vários efeitos como: a redução de danos causados por de patógenos e insetos, aumento na fotossíntese e rendimento de produtos hortícolas. Neste mesmo estudo foi observado que a natureza reflexiva das partículas reduziu o estresse térmico nas folhas e a temperatura na copa das árvores, como consequência, os frutos tiveram uma aparência melhor, maior teor de sólidos solúveis, menor taxa de degradação e aumento de peso.

3.4.1 Caulinita

A caulinita é um argilomineral, silicato de alumínio hidratado, cuja célula unitária é expressa por $Al_4(Si_4O_{10})(OH)_8$, no entanto, podem ser observadas pequenas variações em sua composição devido as impurezas (LUZ; LINS, 2008). A maioria dos filmes com partículas de caulinita são desenvolvidos a cerca das propriedades de alta refletividade, se dispersa facilmente em água e são quimicamente inertes em uma ampla gama de pH. A caulinita produz pastas com baixa viscosidade e alto teor de sólidos, alta pureza química e baixo encolhimento. Estas são propriedades imprescindíveis no uso das formulações de revestimento de filme nanocompósitos com matriz polimérica (AWAD et al., 2017).

Segundo Mbey, Hoppe e Thomas (2012) em seu estudo foi investigado a influência da caulinita nas propriedades de filmes compósitos à base de amido de mandioca e observou-se que a permeabilidade ao vapor de água (PV) dos filmes aplicando umidade relativa (UR) = 50%, é reduzida pois o teor de caulinita tem um efeito de barreira a água. Neste referido estudo a transparência dos filmes foi reduzida entre 2% e 6% com a adição das cargas de caulinita, causando também um aumento à barreira ultravioleta (UV).

3.4.2 Vermiculita

A vermiculita, $(Mg, Fe)_3 [(Si, Al)_4 O_{10}] [OH]_2 4H_2O$, é um silicato hidratado de magnésio, alumínio e ferro, com uma estrutura micáceo-lamelar e clivagem basal. Suas propriedades dependem da sua granulometria e pureza, destacam-se a baixa elasticidade, baixa densidade e elevadas capacidades de adsorção e absorção permitem que a vermiculita seja usada na composição de materiais para embalagens de uma variedade de produtos industrializados (LUZ; LINS, 2008).

A vermiculita é usada na construção civil, em atividades agrícolas e industriais, em horticultura, dentre outros usos. Uma aplicação importante da vermiculita é como material adsorvente, devido as suas propriedades de troca iônica, semelhante a algumas argilas e zeólitas, podendo

ser utilizada em processos de remoção de contaminantes orgânicos e na purificação de águas residuais contendo sais dissolvidos (OLIVEIRA, 2008). Na agricultura e horticultura são fonte de nutrientes Ca, K, Mg no período de estiagem, retentores de água em jardinagem e agricultura, aplicados na germinação de sementes, condicionantes de solos ácidos e argilosos, veículo para inseticidas, herbicidas, fungicidas e formicidas (PERALTA, 2009).

3.4.3 Hidroxiapatita

A hidroxiapatita é um fosfato de cálcio representado por $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6(\text{OH})_2$, devido à similaridade ao componente inorgânico da matriz do tecido ósseo, é amplamente difundido como biomaterial, isto contribui para o desenvolvimento de métodos de fabricação e preparação hidroxiapatita sintética, com aplicações biomédicas, no intuito de reparar tecidos ósseos completo ou parcialmente, como revestimento em ortopedia e implantes dentários ou como sistemas de entrega de drogas (SZCZES; HOLYSZ; CHIBOWSKI, 2017).

Nanopartículas de hidroxiapatita na composição de filtro solares, apresentam melhorias significativas diante da necessidade de oferecer proteção Ultravioleta (UV) adequada sem danificar o meio ambiente e/ou gerar radicais livres quando em contato com a pele, em relação aos protetores solares inorgânicos a base de óxido de zinco (ZnO) ou dióxido de titânio (TiO_2) (TEIXEIRA et al., 2017). Além disso Holzmann et al., (2009) discutiu os efeitos benéficos da hidroxiapatita em escala nanométrica ao longo prazo na fotoproteção UV em materiais compósitos com matriz de poliéster sob condições de intemperismo acelerado, com resultados promissores em materiais de revestimento para aplicações externas, como camadas de proteção transparentes resistentes aos raios UV estabilizadas com nanopartículas funcionais baseadas em compostos biocompatíveis.

3.4.4 Montmorilonita

O argilomineral montmorilonita $\text{MgNaAl}_5(\text{Si}_4\text{O}_{10})_3(\text{OH})_6$, encontrado na natureza com inúmeras impurezas é amplamente conhecida pelo nome genérico de argilas bentonitas, material que apresenta cerca de 70 a 95% de

montmorilonita (LUZ; LINS, 2008). Este argilomineral faz parte do grupo esmectita, uma família de argilas com propriedades semelhantes: expande várias vezes o seu volume, quando em contato com a água, formando géis que demora um tempo finito para alcançar uma viscosidade. Pertence ao grupo dos filossilicatos, cujas placas são caracterizadas por unidades estruturais constituídas por uma folha de tetraedros de sílica, ligados pelos oxigênios localizados nos vértices da base, e uma folha de octaedros de alumina, ligados pelas faces laterais (ALEXANDRE; DUBOIS, 2000; FARIA; VERCELHEZE; MALI, 2012).

O processo beneficiamento de filtro solar usando argilas tais como a montmorilonita como portador foi proposto como uma estratégia para melhorar as propriedades como a fotoestabilidade, segurança e eficácia na proteção UV, devido ao argilomineral possuir estrutura em camadas, grande área de superfície, e alta capacidade de troca catiônica (CTC), também demonstra uma ampla absorção estendendo-se para a faixa UV aproximadamente 330 nm, o que lhe confere muitas aplicações em diferentes campos, incluindo a fotoproteção (PAIVA et al., 2014). Na cosmetologia também pode ser aplicados materiais nanocompósitos estruturados em camadas intercaladas de montmorilonita e filtros solares na perspectiva de promover efeitos prolongados na pele e evitar o contato direto dos protetores solares com a pele (DORNELAS et al., 2015).

Considerando estes argumentos, filmes nanocompósitos (NC) com matriz polimérica de galactomanana obtida a partir de sementes de algaroba, reforçados com nanopartículas inorgânicas (caulinita, vermiculita, hidroxiapatita, montmorilonita) foram confeccionados como ferramenta potencial para a agricultura contornar os efeitos de queimaduras solares em mangas Tommy Atkins, conciliando as propriedades filmogênicas da GLM e da barreira das cargas de argilominerais intensificadas em escala nanométrica.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

As atividades deste trabalho foram desenvolvidas no laboratório de Fisiologia e Pós-colheita da EMPRAPA Semiárido e no Campo Experimental de Bebedouro com o apoio complementar da UNIVASF e do IF-Sertão situados na cidade de Petrolina-PE.

4.1 Produção dos filmes nanocompósitos

4.1.1 Extração da galactomanana

As vagens de algarobeira foram coletadas no bioma Caatinga nas dependências da Embrapa Semiárido (Petrolina, PE, 9°04'19.7"S 40°19'07.0"W) e secas em estufa à 60 °C por 24 horas. Em seguida, pesou-se 7 kg e colocou-se em moinho de bolas (Contenco, I-3021, Minas Gerais, Brasil) com 12 bolas de aço, e agitou-se por 25 minutos. Para separar as sementes, os resíduos e as vagens que não foram quebradas, usou-se um peneirador (Contenco, I-3007, Minas Gerais, Brasil) por 4 minutos usando 4 peneiras distintas: 1ª. peneira = 6,3 mm; 2ª. peneira = 4,0 mm. A massa retida nestas duas peneiras foi retornada ao moinho. 3ª peneira = 2,3 mm, contendo cápsulas e sementes que foram separadas manualmente e 4ª. peneira = 600 µm, constituído de resíduo descartável. A massa que retornou ao moinho foi agitada por 10 minutos e repetiu-se o processo por cinco vezes, obtendo uma massa média de 150 g de sementes de algaroba.

As sementes isoladas foram moídas em moinho de facas tipo Willey (Tecnal, TE-650/1, São Paulo, Brasil). Em seguida, 50 g do material moído foi imerso em 300 ml de água destilada (razão de 1:6 m/v) em um béquer de 500 ml. O sistema foi mantido sob agitação mecânica e aquecimento a 50 °C durante 1 hora. Decorrido o tempo, a mistura foi filtrada a vácuo, obtendo-se uma solução viscosa, que foi centrifugada por 15 minutos, duas vezes, a 10.000 rpm e 20°C, para remoção de impurezas ainda presentes na solução. Em seguida, álcool etílico comercial a 92,8° INPM foi adicionado com agitação mecânica ao sobrenadante da centrifugação até a formação de uma suspensão (entre 500 ml e 1000 ml), que foi novamente centrifugada, nas mesmas condições descritas

anteriormente, o precipitado foi liofilizado e triturado com o uso de almofariz e pistilo, obtendo-se cerca de 10 g de GLM (FILHO et al., 2013).

4.1.1.1 Caracterização da galactomanana por RMN

A GLM foi caracterizada por espectroscopia de ressonância magnética nuclear (RMN). Os espectros de foram obtidos em um espectrômetro (Agilent, DD2, Califórnia, Estados Unidos) de 600 MHz (para núcleo de ^1H) e equipado com uma sonda One Probe de 5 mm de diâmetro interno (H-F/15N-31P) de detecção inversa e gradiente de campo no eixo “z”. As amostras foram preparadas dissolvendo-se aproximadamente 10 mg de GLM em 550 μl de água deuterada (D_2O). Em seguida, o espectro unidimensional de ^1H foi realizado a 80 °C com um tempo de espera entre cada aquisição de 2s, aquisição de 64 transientes em uma janela espectral de 16 ppm e 32k de número de pontos. O espectro unidimensional de ^{13}C foi obtido com um tempo de espera entre cada aquisição de 1s, aquisição de 10k de transientes em uma janela espectral de 251,3 ppm e 32k de número de pontos. Os sinais do ^1H e ^{13}C relativos aos hidrogênios anoméricos da manose em ^1H : 4,76 ppm; ^{13}C : 100,6 ppm e da galactose em ^1H : 5,04 e ^{13}C : 99,5 ppm, respectivamente, foram integrados para se obter a porcentagem relativa de ambos na amostra.

4.1.2 Preparação das nanocargas

As cargas inorgânicas utilizadas foram caulinita, vermiculita, montmorilonita e hidroxiapatita. A caulinita (CL) e vermiculita (VM) foram provenientes de doações, sendo a primeira de pesquisadores da EMBRAPA Semiárido, Petrolina-PE e a segunda da empresa Urimama Mineração, Petrolina-PE. A montmorilonita foi obtida comercialmente (MC) e isolada de solo argiloso (MI) coletado em Petrolina-PE e transportado para o laboratório de Solos da Embrapa Semiárido onde foi extraída. Para isto, pesou-se 50 g de solo em peneira de malha de 2 mm, colocou-se em uma coqueteleira e adicionou-se 300 ml de água e 20 ml de solução de hexametáfosfato de sódio 1M, agitou-se por 5 minutos e deixou-se em repouso por uma noite. Após 24 horas, agitou-se novamente a solução por 10 minutos e passou-se em peneira de malha de 0,053 mm. Transferiu-se a suspensão para uma proveta de 1000 ml e completou-se o

traço de aferimento com água destilada, agitando-se a suspensão durante 20 segundos. Após 24 horas, sifonou-se 20 cm do sobrenadante para um béquer de 2000 ml e secou-se em estufa a 55 °C (EMBRAPA, 2011).

A hidroxiapatita foi sintetizada a partir de dois procedimentos, conforme descritos a seguir. As amostras de hidroxiapatita (HS) foram sintetizadas a partir de soluções de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) e fosfato ácido de amônio ($(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$) em concentrações estequiométricas de 1M, gotejando-se lentamente a segunda solução na primeira sob fluxo de nitrogênio (N_2) e pH 11, ajustado com hidróxido de amônio (NH_4OH). Obteve-se uma suspensão branca, lavou-se com água desionizada e centrifugou-se até pH neutro. Em seguida secou-se em estufa 60 °C (CRUZ et al., 2014). Foi sintetizada também hidroxiapatita a partir de cascas do ovo de galinha (HC). Para isso lavou-se previamente as cascas em uma solução de ácido nítrico (HNO_3) 0,5 M e retirou-se manualmente as membranas. Depois secou-se as cascas em estufa a 60 °C e triturou-se com almofariz e pistilo. Em seguida, reagiu-se 26,8 g de casca de ovo triturada com 500 ml de HNO_3 1 M a temperatura ambiente por 2 horas. Em seguida, a solução de nitrato de cálcio ($\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$) foi filtrada e submetida à síntese de hidroxiapatita como descrito acima (GOMES et al., 2012).

4.1.2.1 Caracterização das nanocargas

As nanocargas minerais foram caracterizadas quanto à morfologia por Microscopia Óptica (MO) e Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV). Para MO as amostras foram ressuspendidas em acetona na concentração de 1 mg ml⁻¹, depositada em lâmina de vidro e observado em microscópio óptico (Coleman, N107, São Paulo, Brasil). Para MEV, as amostras foram colocadas diretamente em fita de carbono e analisada em microscópio (Tescan, Vega 3, Brno, República Checa).

4.1.3 Preparação e caracterizações dos filmes

Inicialmente, foram realizados testes em diversas concentrações de nanocargas, no entanto os filmes em concentrações mais elevadas ficaram muito quebradiços devido ao excesso de nanocargas. Por outro lado, na

concentração 0,1% (m/v) ficou homogêneo e com estabilidade dimensional, sendo esta a concentração adotada ao longo desse trabalho. Os filmes NC foram confeccionados de acordo com a técnica de “*casting*”, que consiste na desidratação da solução filmogênica. Para isto pesou-se 125 mg de GLM, 25 mg de nanocargas e dissolveu-se em 25 ml de água. A solução foi depositada numa placa de Petri 90x15 mm, após a evaporação do solvente a temperatura ambiente (cerca de 48 horas) os filmes foram destacados para realizar as caracterizações. As espessuras dos filmes obtidos foram aferidas utilizando um Micrômetro Digital (Starrett, Nº 795, São Paulo, Brasil) em três pontos distintos, sendo adotado a média durante o trabalho (Tabela 1).

Tabela 1: Espessura média dos filmes obtidos

Amostras	Espessura média (µm)
GLM	15±2,4
HC	83±4,8
HS	44±4,4
MI	57±6,4
MC	45±4,6
CL	29±1,5
VM	64±3,3

Fonte: A autora (2018)

4.1.3.1 Propriedades de absorvância na região do UV-visível e Infravermelho

Os filmes foram caracterizados quanto à transmitância na região UV-visível. Para isto, uma fita de cada amostra de filme medindo 10x40 mm foi inserido diretamente na cubeta de quartzo e avaliados num espectrofotômetro UV-visível (Thermo Fisher Scientific, MultiSkan GO, Vantaa, Finlândia) na faixa de 200 a 800 nm. Para avaliar a espectroscopia no infravermelho (FTIR), foi retirado uma circunferência medindo 30 mm de diâmetro do filme e fixado diretamente no suporte de amostra no espectrômetro (Perkin Elmer, Spectrum Two FT-IR, Massachusetts, Estados Unidos) configurado na faixa de 400 a 4000

nm com 8 varreduras e resolução de 1 cm^{-1} no modo transmitância. Todos os dados obtidos foram tratados com o software Origin (Originlab 8.0, Massachusetts, Estados Unidos).

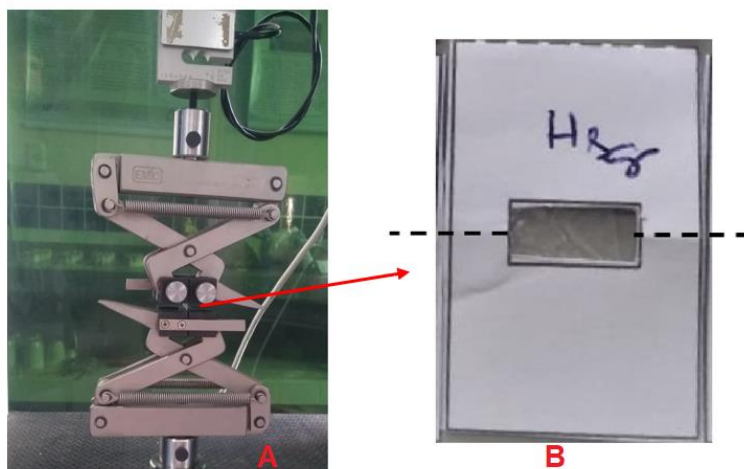
4.1.3.2 Propriedades Morfológicas

Os filmes NC foram caracterizados quanto à morfologia, para isto, filmes medido 10x10 mm foram colocados sob a lâmina de vidro e avaliados em um microscópio óptico (Coleman, N107, São Paulo, Brasil). Para avaliação da Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), realiza o procedimento descrito acima e aplica-se a cola de prata para induzir o feixe de elétrons até a amostra, em seguida foram analisados em microscópio (Tescan, Vega 3, Brno, República Checa).

4.1.3.3 Propriedades Mecânicas

A caracterização mecânica dos filmes NC é extremamente sensível, devido envolver mudanças relativamente pequenas de carga necessária para haver deformação. Para evitar qualquer dano durante o manuseio e para manter a uniformidade nas condições de carga, um molde de papel (38x25 mm) com uma abertura central de 6x12 mm e cortes nas laterais, representados por linhas pontilhadas (Figura 3B) foi preparado conforme descrito na literatura (TALUCDHER; SHIVAKUMAR, 2013). As propriedades mecânicas foram avaliadas em triplicatas via ensaio mecânico de tração em uma Máquina Universal de Ensaios (EMIC, DL 10000, Paraná, Brasil) com aplicação da carga com capacidade de 500N (Figura 3A), com uma velocidade constante de 5 mm min^{-1} e corpo de prova retangular com dimensões 5x15 mm e espessura variante de 0,013 a 0,088 mm com relação a cada filme (Tabela 1), as amostras foram tracionadas uniaxialmente até a ruptura. Todos os dados obtidos foram tratados com o software Origin (Originlab, 8.0, Massachusetts, Estados Unidos).

Figura 3: Arranjo experimental para o ensaio de tração: garras com a amostra (A); corpo de prova (B)



Fonte: A autora (2018)

4.1.3.4 Variação de Cor

As cores dos filmes foram aferidas conforme os parâmetros luminosidade (L^*), saturação (C^*) e o ângulo de tonalidade (h) em três regiões distintas do filme, utilizando um colorímetro (Konica Minolta, CR-400, Tóquio, Japão), a calibração foi realizada com placa branca padrão, seguindo as instruções do fabricante.

4.1.3.5 Permeabilidade

A permeabilidade ao vapor de água foi determinada gravimetricamente em triplicata, em um dessecador contendo sílica gel com Umidade Relativa de 50%. Os filmes foram dispostos em forma de disco com 30 mm de diâmetro, na parte superior em células contendo 20 ml de água, formando uma membrana de modo a garantir que a difusão de umidade ocorresse exclusivamente através dos filmes. Cada célula foi pesada em uma balança analítica (Shimadzu, ATX224, São Paulo, Brasil) com precisão de 0,0001 g, no dia inicial e após 7 dias. A permeabilidade foi calculada por meio da equação 1:

$$PVA = \frac{\Delta M \times E}{A \times t (\Delta P)} \quad \text{Eq. 1}$$

em que, PVA: permeabilidade ao vapor de água (g.mm/kPa.dia.m²); ΔM variação de massa (g) da célula; E é a espessura (mm) média do filme; A é a área (m²) de permeação do filme; t é o tempo (dias) e ΔP é a variação de pressão parcial (kPa) (E96/E96M, 2016).

4.1.3.6 Ângulo de contato

O caráter hidrofílico/hidrofóbico dos filmes NC foi estimado por medidas de ângulo de contato estático usando o método de gota de água deionizada séssil (em torno de 2 μ l). Para isso, foram cortados retângulos medindo 1x5 cm dos filmes. Imagens de gotículas de água na superfície do filme foram gravadas usando um dispositivo baseado em vídeo e os ângulos de contato determinados pelo Software de Imagem FTA32 (First Ten Ångstroms, v.2.0, Virginia, Estados Unidos). O ângulo registrado foi a média de 10 medidas para cada amostra. Todas as medições foram realizadas em atmosfera de ar à temperatura ambiente.

4.2 Avaliação da capacidade fotoprotetora dos filmes NC

Para avaliar o efeito fotoprotetor dos filmes nos frutos foram adotados quatro tratamentos, sendo estes a) controle, fruto sem revestimento (SR); b) solução de caulinita (CL), que é usualmente comum em campo; c) formulação de GLM + nanocargas montmorilonita comercial (RMC) e d) formulação de GLM + nanocargas hidroxiapatita sintetizada (RHS). Os revestimentos foram aplicados sobre a manga com auxílio de pincel de aproximadamente 4 cm de largura.

4.2.1 Em escala laboratorial

Devido à manga 'Tommy Atkins' apresentar destaques na produção da região, esta cultivar foi adotada para os testes preliminares, em condições comerciais de cultivo e diversos estágios de maturação coletada na Fazenda Barreiro de Santa Fé em Petrolina-PE. Para verificar o efeito fotoprotetor dos revestimentos, os frutos foram dispostos a cerca de 30 cm das lâmpadas de vapor de sódio usada como fonte luminosa durante 10 dias em uma câmara com

temperatura, umidade e luminosidade controladas, disponível na Embrapa Semiárido, e ajustada para condições similares a realidade do campo.

O delineamento experimental utilizado foi inteiramente casualizado, em esquema fatorial 4x5 (revestimento x tempo de armazenamento), com três repetições, cada uma composta por três frutos, com temperatura 36 ± 2 °C e fotoperíodo de 12 horas (Figura 4). A cada 2 dias foi avaliado uma parcela de frutos. Os dados foram submetidos à análise de média e desvio-padrão, sendo avaliados os parâmetros descritos a seguir.

Figura 4: Experimento montado na câmara sob condições controladas de temperatura, umidade e luminosidade, simulando situação de campo



Fonte: A autora (2018)

4.2.1.1 Radiação e luminosidade incidente

A luminosidade da área foi monitorada em três postos distintos da área, usando um luxímetro (Instrutherm, LDR 220, São Paulo, Brasil), e a radiação incidente foi observada usando um espectroradiômetro (ASD Inc., FILD SPEC 4, Boulder, Estados Unidos), posicionado diretamente sob o fruto na área revestida (Figura 5).

Figura 5: Análise com o espectroradiômetro



Fonte: A autora (2018)

4.2.1.2 Temperatura

A temperatura da superfície do fruto foi avaliada, utilizando um termômetro digital portátil infravermelho a laser (Instrutherm, TI-550, São Paulo, Brasil), sem necessidade de perfurar a amostra.

4.2.1.3 Perda de massa

A variação de massa foi medida gravimetricamente, usando uma balança de precisão (Marte, AD5000, São Paulo, Brasil).

4.2.1.4 Cor

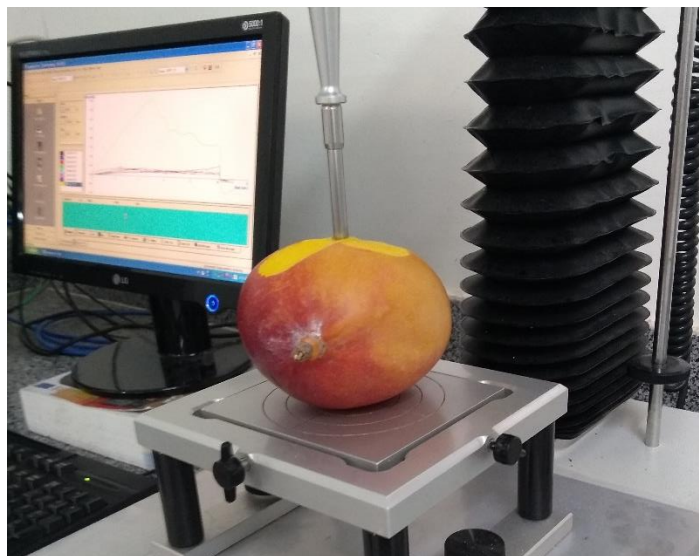
A cor utilizando colorímetro posicionado diretamente sob o fruto na área revestida (Konica Minolta, CR-400, Tóquio, Japão) no espaço de cor $L^* C^* h$.

4.2.1.5 Textura

A firmeza de polpa foi determinada utilizando-se texturômetro digital (Extralab, TA.XT.Plus, São Paulo, Brasil), com ponteira de 10 mm (Figura 6) e velocidade de avanço de 1 mm s^{-1} , as leituras foram realizadas no lado exposto

a radiação UV, na região equatorial do fruto, onde previamente se retirou uma pequena porção da epiderme.

Figura 6: Análise da textura



Fonte: A autora (2018)

4.2.1.6 Sólidos solúveis e massa seca por Espectroscopia no Infravermelho Próximo

Os teores de sólidos solúveis e massa seca foram monitorados com um espectrômetro NIRS portátil (Felix, F-750, Washington, Estados Unidos). Os frutos foram posicionados diretamente sob o equipamento. Esta tecnologia utiliza um banco de dados tratados estatisticamente, que deu origem aos modelos de calibração, que já estão disponíveis para os agricultores e empreendedores da região (MALEGORI et al., 2017; MARQUES et al., 2017).

4.2.2 Em campo experimental

O experimento foi montado na estação experimental Bebedouro com os revestimentos descritos no item 4.2. O acompanhamento da temperatura na superfície do fruto foi realizado utilizando um termômetro digital portátil (Instrutherm, TI-550, São Paulo, Brasil), e a luminosidade da área usando um luxímetro (Instrutherm, LDR 220, São Paulo, Brasil). Este teste preliminar foi realizado durante um período de 21 dias com medidas realizadas a cada 7 dias no período entre dezembro/2018 e janeiro/2019 (Figura 7). Para este teste foi

adotado três repetições, cada uma composta por três frutos. A posição geográfica dos frutos foi escolhida para que ficassem expostos na direção oeste. Os dados foram submetidos à análise de média e desvio-padrão.

Figura 7: Experimento montado em campo



Fonte: A autora (2018)

5 RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1 Matriz polimérica

5.1.1 Galactomananas a partir de sementes de algarobeira

Nas sementes de *Prosopis juliflora* (Sw.) [D.C], o endocarpo representa em média 35-40% da massa total das vagens secas, devido ao endocarpo coriáceo (Figura 8). Desta forma, a extração da semente a partir do endocarpo requer cautela, pois os impactos ocasionados pelo moinho de bolas por tempo prolongados podem danificar as sementes. A literatura mostra que moagem dos frutos secos apresenta um rendimento de 2,37% de sementes, com cerca de 1,3% de sementes danificadas (SOUZA; LIMA; ARAUJO, 1983). Na extração, aplicando o moinho de bolas, repetidas por três vezes, apresentou um rendimento médio de 2,2 %, não sendo possível calcular a porcentagem danificada, mas comparando-se com os demais métodos como, por exemplo, o manual, o presente método tem a vantagem da rapidez. Desta forma a extração realizada neste estudo foi proveitosa devido o menor requerimento de mão-de-obra e menor custo, o que indica ser um método eficiente para a extração de semente de algarobeira.

Figura 8: Imagem da vagem (A); endocarpo (B) e sementes (C) da algaroba



Fonte: A autora (2018)

Após o processo de extração e purificação, a GLM foi obtida na forma de pó (Figura 9). O rendimento encontrado foi 20% com base na massa de

sementes secas e moídas. Desta forma, os ajustes na metodologia de extração aumentaram o rendimento comparado ao relatado por Souza Filho et al.(2013), devido à separação efetiva de sementes e endocarpos.

Figura 9: Galactomanana extraída a partir das sementes de algaroba



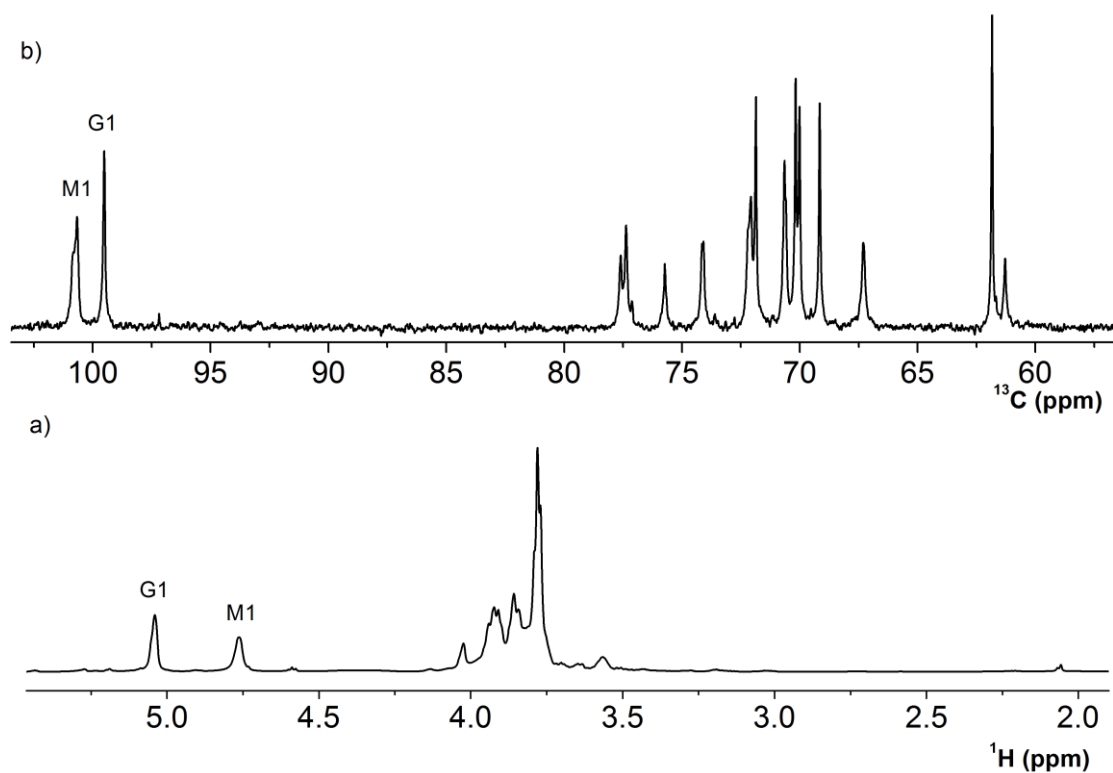
Fonte: A autora (2018)

5.1.1.1 Análise da galactomanana por RMN

A espectroscopia de RMN de ^1H e ^{13}C são métodos bastante eficientes para a caracterização estrutural de polissacarídeos.

No espectro de ^1H RMN da GLM (Figura 10A) pode-se observar sinais correspondendo aos hidrogênios anoméricos (hidrogênio 1, então M1 e G1) de β -D-manose e α -D-galactose em 4,76 ppm e 5,04 ppm, respectivamente. Adicionalmente, na região anomérica do ^{13}C pode-se observar os carbonos 99,5 ppm relativo ao carbono 1 (G1) do resíduo de α -D-galactopiranosil, em 100,8 ppm o carbono 1 (M1) do resíduo de β -D-manopiranosil e em 100,7 ppm como sendo o resíduo do carbono 1 da manose ramificado na posição 6 (M6) da molécula e, portanto, M-1- β -D-manopiranosil ramificado em O-6.

Figura 10: Espectros de RMN de GLM isolada de sementes de algaroba [*Prosopis juliflora* (Sw) D];espectro de RMN ^1H (A);espectro de RMN de ^{13}C (B)



Fonte: A autora (2018)

Os demais sinais estão descritos na Tabela 2, sendo ainda apresentado a proporção de manose: galactose que para GLM de sementes de algaroba que é de 0,84:1.

Tabela 2: Deslocamentos químicos de RMN ^1H e ^{13}C a 80 °C para GLM isoladas de sementes de algaroba [*Prosopis juliflora* (Sw) DC]

# C	Algaroba		(BARROS et al., 2013; CUNHA et al., 2017)	
	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)- Integração	$\delta^{13}\text{C}$ (ppm)	$\delta^1\text{H}$ (ppm)- Integração
M-1	100,7/ 100,8	4,76- 0,84	100,8/100,8	1,13
M-2	70,6/ 70,7		70,8/ 70,8	
M-3	72,1/ 72,2		72,2/ 72,2	
M-4	77,6/ 77,6		77,5/ 77,7	
M-5	75,7/75,7		75,8/ 75,8	
M-6	61,3/ 67,3		61,4/ 67,4	
G-1	99,5	5,04- 1,000	99,6	1
G-2	69,2		69,2	
G-3	70,1		70,3	
G-4	70		70,1	
G-5	71,9		72	
G-6	61,8		61,9	
%Manose		45,5		53
%Galactose		54,5		47

Fonte: A autora (2018)

As GLM são definidas pelos parâmetros viscosidade intrínseca, relação M/G, massa molar média, grau de polimerização, razão M/G e grau de substituição. Estes parâmetros afetam diretamente as propriedades filmogênicas, por exemplo, quanto maior o teor em D-galactose, maior a sua solubilidade em água (AZERO; ANDRADE, 1999).

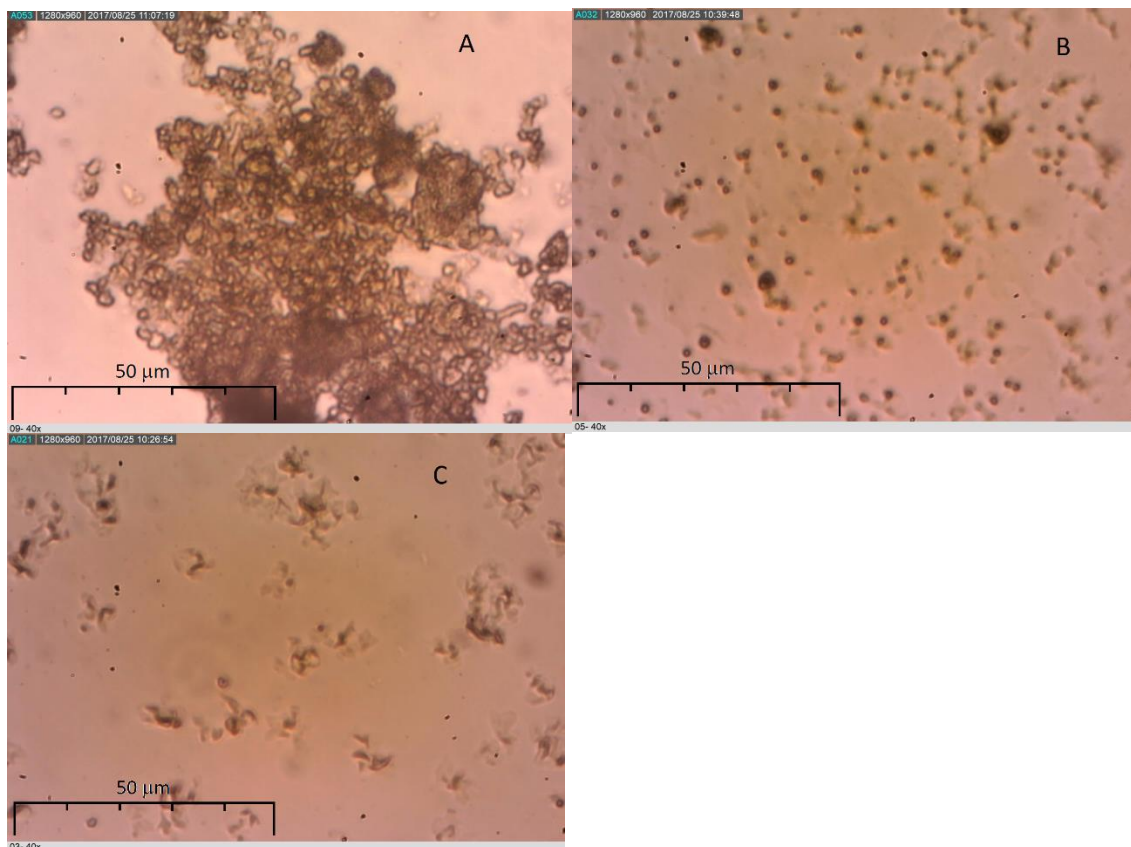
5.2 Nanopartículas

5.2.1 Morfologia das nanocargas

As análises por microscopia óptica revelou distribuição homogênea das partículas (Figura 11). Embora não se distinguido por MO tamanho de partículas

em escala nano, esta técnica é muito importante para verificar a formação de aglomerados. De acordo com a (Figura 11A), a amostra CL apresenta aglomerados em um único ponto sendo necessário maiores tratamentos para a dispersão efetiva, enquanto que a amostra de HS se apresenta uniformemente distribuída (Figura 11B). Quanto ao método proposto para síntese de nanopartículas de hidroxiapatita a partir da casca do ovo infere-se que é um método viável, pois a distribuição de partícula (Figura 11C) é muito semelhante à observada para a amostra da síntese de referência (Figura 11B).

Figura 11: Microscopia Óptica da distribuição de partículas para caulinita (A); hidroxiapatita sintetizada (B) e hidroxiapatita da casca do ovo (C)



Fonte: A autora (2018)

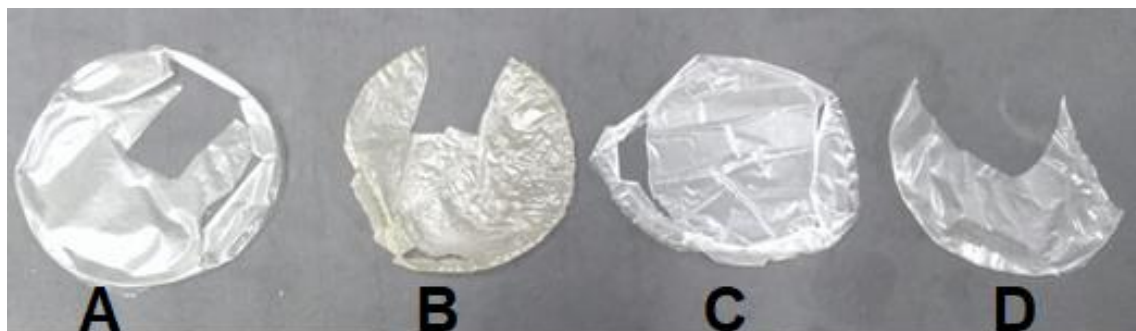
5.3 Filmes nanocompósitos

5.3.1 Caracterização dos filmes

Os filmes produzidos apresentaram visivelmente uma homogeneidade, transparentes ou tons amarelados (Figura 12). Esta característica representa

uma vantagem quanto a aplicação em frutas, pois necessitará de menor quantidade de água na etapa de lavagem dos frutos nos *Packing-Houses* em relação à caulinita normalmente empregada.

Figura 12: Imagem dos filmes nanocompósitos: Montmorilonita Comercial (A); Montmorilonita Isolada (B); Hidroxiapatita sintetizada (C) e hidroxiapatita da casca do ovo (D)

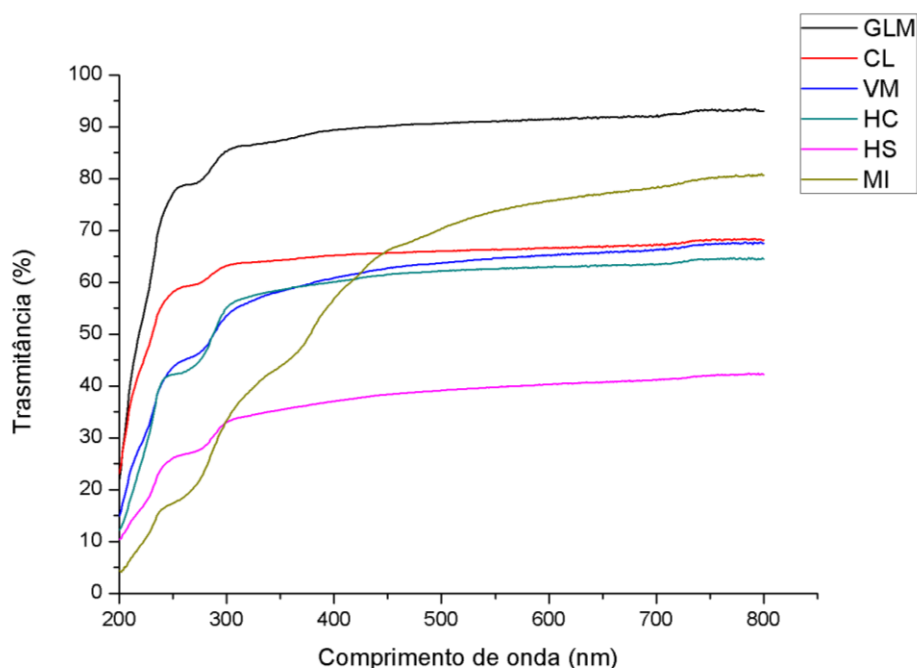


Fonte: A autora (2018)

5.3.1.1 Transmissão na região no UV-visível

Pela análise da transmissão na região UV-visível, todos os filmes NC apresentaram redução de transmissão comparado à GLM pura (Figura 13). No entanto, os filmes NC com cargas de MI e HS, destacaram-se por apresentar menor transmissão de luz na região da radiação ultravioleta (100 nm a 400 nm).

Figura 13: Variação da transmitância em função comprimento de ondas na região do UV-visível para filmes de galactomanana (GLM) e nanocompósitos contendo os argilominerais caulinita (CL), vermiculita (VM), montmorilonita comercial (MC), montmorilonita isolada de solo argiloso (MI), hidroxiapatita (HS) e hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas do ovo de galinha (HC)



Fonte: A autora (2018)

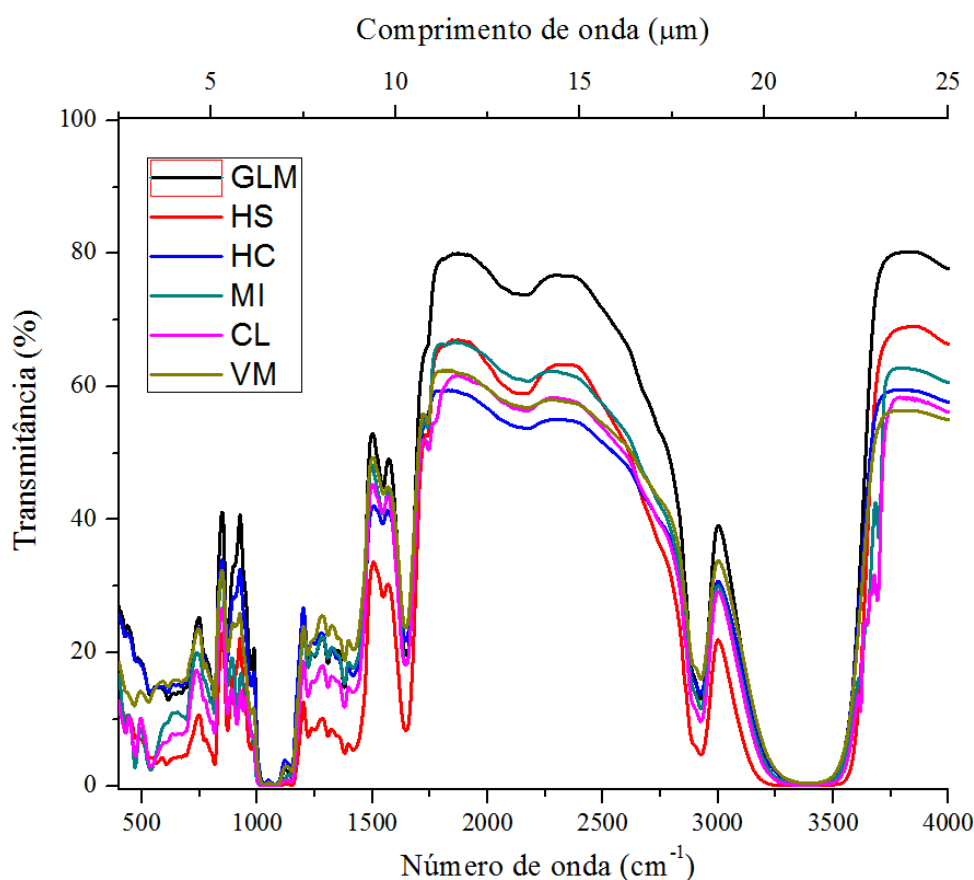
Na literatura, as propriedades de barreira na região UV-visível de filmes compósitos polímero-argila foram investigadas, notando-se que com o aumento do teor de argila montmorilonita variando de 10 a 30% em massa incorporada no poliestireno-butil-acrilato (PSBA), há uma redução de 30 % na transmitância na região de 200 a 800 nm. Isto foi atribuído à dispersão de luz ocasionado pelo aumento da argila montmorilonita no compósito (MURIMA, 2015).

5.3.1.2 Transmitância e características por FTIR

A análise por FTIR é importante em dois aspectos, por meio desta técnica é possível quantificar a redução da transmitância na faixa de comprimento de onda infravermelha e também examinar as interações entre a matriz polimérica e as nanocargas. Quanto à redução da transmitância, nota-se que houve decréscimo para todos os filmes NC, em relação ao filme sem nanocargas, quando analisados na banda espectral entre 4000 e 400 cm^{-1} (Figura 14). Por outro lado, esta redução foi bem inferior àquela observada na faixa do UV-visível. Isto indica que os filmes NC têm mais eficiência de redução da transmitância na

faixa do UV-visível. No entanto, é desejável uma redução maior na faixa do infravermelho, pois este comprimento de onda também contribuir para queimadura e superaquecimento do fruto. Entretanto, a redução da transmitância é proporcional também à espessura do filme.

Figura 14: Variação da transmitância em função comprimento de ondas na região do infravermelho para filmes de galactomanana (GLM) e nanocompósitos contendo os argilominerais caulinita (CL), vermiculita (VM), montmorilonita comercial (MC), montmorilonita isolada de solo argiloso (MI), hidroxiapatita (HS) e hidroxiapatita sintetizada a partir de cascas do ovo de galinha (HC)



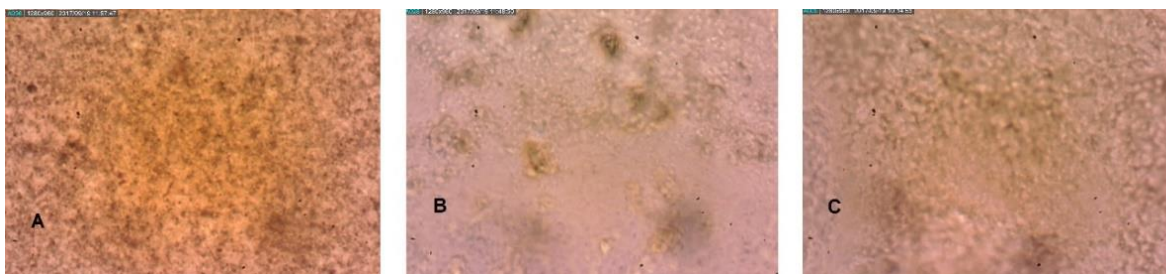
Fonte: A autora (2018)

Quanto às bandas de absorção, todos os filmes NC demonstraram um comportamento semelhante com bandas características da galactomanana, com picos na região 812 e 870 cm⁻¹, atribuídas às unidades α -D-galactopirranose e β -D-manopirranose e ligações glicosídicas, respectivamente (Figura 14). As bandas na região 1.190 cm⁻¹ são atribuídas à vibração C-O comum para os polissacarídeos, assim como a região entre 1.350 a 1.450 cm⁻¹ está relacionada as deformações simétricas de COH e CH₂ (FRANCO et al., 2013).

5.3.1.3 Morfologia

As amostras de filmes NC compostos de GLM+MI (Figura 15A) e GLM+HS (Figura 15B) se destacaram por reduzir a transmitância de luz na região da radiação ultravioleta, o que foi confirmado pela uniformidade na distribuição das partículas na matriz polimérica avaliados na microscopia óptica. O filme com NPs de HC apresentou também distribuição homogênea (Figura 15C), sendo um indicativo de formação de filmes adequados para o revestimento de frutos. Este filme NC tem a vantagem das NPs serem obtidas a partir de rejeitos domésticos como a casca do ovo de galinha.

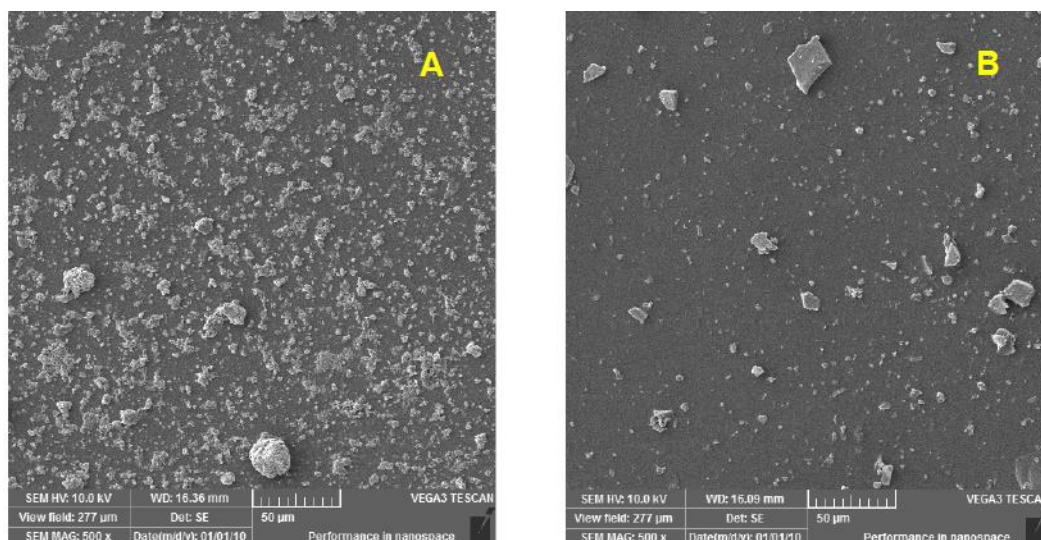
Figura 15: Microscopia Óptica de filmes com nanopartículas: Montmorilonita Isolada (A); Hidroxiapatita Sintetizada (B); Hidroxiapatita da casca do ovo (C)



Fonte: A autora (2018)

Essa homogeneidade da NPs na matriz polimérica de GLM foi confirmada através da micrografia dos filmes, o filme nanocompósito de GLM+MI apresenta nanopartículas uniformemente distribuídas ao longo da matriz (Figura 16 A), da mesma forma é observada no filme GLM+HC (Figura 16 B).

Figura 16: Micrografias dos filmes com nanopartículas: Montmorilonita Isolada (A); Hidroxiapatita da casca do ovo (B)

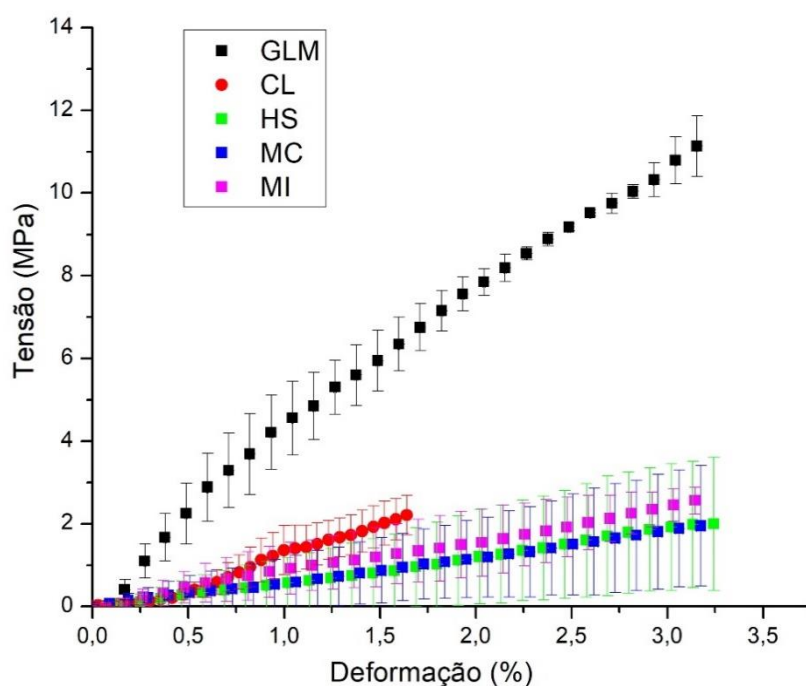


Fonte: A autora (2018)

5.3.1.4 Propriedades mecânicas

As propriedades mecânicas dos filmes de biopolímeros são extremamente importantes, pois os filmes devem ter resistência mecânica adequada para manter sua integridade durante o manuseio e aplicação (WIHODO; MORARU, 2013). Os ensaios de tração expressam a resistência do material e a deformação por alongamento quando submetido a esforço de tração, de acordo com os resultados a adição de nanocargas não resultou em melhoria das propriedades mecânicas do filme NC (Figura 17), pois todos apresentaram limite de resistência a tração inferior a GLM. Cruz (2014) observou valores semelhantes para a tensão suportada em filmes de galactomananas cerca de 12,83 MPa de tensão no entanto com um alongamento superior ao observado neste estudo, devido ao uso de plastificantes na metodologia. Para as aplicações em frutos, se estas características mecânicas não forem satisfatórias em campo, e dificultarem o manuseio e aplicação na manga, será necessário realizar ajustes na formulação dos filmes adicionando plastificantes.

Figura 17: Gráfico tensão-deformação para a galactomanana e os filmes nanocompósitos



Fonte: A autora (2018)

Através da (Figura 17) observou-se também que os filmes NC compostos de GLM+HS, GLM+MC e GLM+MI apresentaram um comportamento de deformação similar ao observado para a GLM em torno de 3,5%, no entanto suportando uma tensão menor.

5.3.1.5 Cor

As características de transparência e opacidade da cor estão diretamente ligadas ao aspecto visual do filme, e provém da morfologia da estrutura química relacionada com o peso molecular do material. Através da avaliação dos dados colorimétricos, observa-se que as amostras MI e V apresentaram as maiores variações nos valores dos parâmetros ΔL^* , ΔC^* e Δh (Tabela 3). Portanto, os filmes baseados nestes dois componentes, são os que apresentarão maiores variações na cor do fruto quando revestido. Por outro lado, os filmes HC, HS e MC apresentaram baixa variação colorimétrica, sendo, portanto, adequados ao revestimento de frutos.

Tabela 3: Dados da variação colorimétrica dos filmes nanocompósitos

Parâmetros	GLM	HC	HS	MI	MC	CL	VM
ΔL^*	0,7±0,2	0,94±0,07	-0,26±0,05	5,29±0,008	0,6±0,3	0,3±0,2	5,7±0,1
ΔC^*	-1,3±0,1	-5,7±0,2	-1,2±0,3	-14,08±0,01	-1,92±0,08	-1,8±0,1	-5,52±0,04
Δh	0,52±0,03	-2,8±0,1	1,23±0,06	6,25±0,02	2,8±0,5	2,16±0,03	8,2±0,4

Fonte: A autora (2018)

5.3.1.6 Permeabilidade ao vapor de água

A permeabilidade ao vapor de água é definida como sendo a taxa de transmissão de vapor de água por unidade de área através do filme, de espessura conhecida, induzida por um gradiente de pressão entre duas superfícies específicas, de temperatura e umidade relativa especificada (E96/E96M, 2016). Através da avaliação dos dados oriundos da Equação 1 percebe-se que a adição de nanocargas aumenta substancialmente a permeabilidade dos filmes (Tabela 4), esse aumento pode ser atribuído à formação de pequenos poros, que geram caminhos livres para a difusão do vapor no filme nanocompósitos (SILVA et al., 2013).

Tabela 4: Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/KPa.d.m²) dos filmes de galactomanana e nanocompósitos com argilominerais de acordo com a norma E96/E96M a 25 °C

Amostras	PVA
GLM	0,46± 0,04
HC	2,58±0,13
HS	1,26±0,03
MI	1,69±0,11
MC	1,44± 0,23
CL	0,84± 0,05
VM	1,86± 0,09

Fonte: A autora (2018)

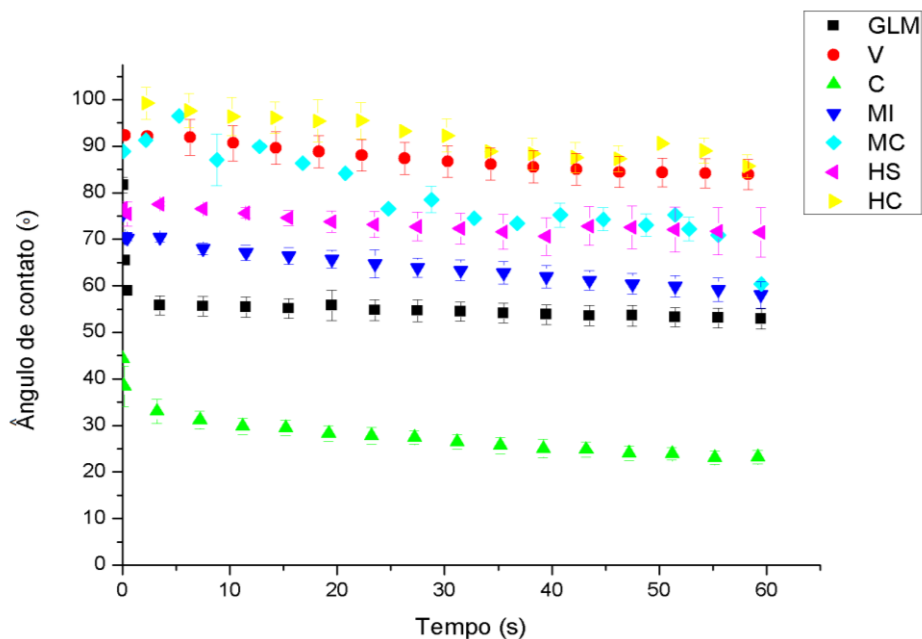
Para revestimentos aplicados na pós-colheita é desejável que esta permeabilidade seja reduzida para inibir a desidratação e o processo respiratório, retardando o amadurecimento, e consecutivamente prolongando a

vida de prateleira do fruto (JERONIMO et al., 2007;BALDWIN et al., 1999), no entanto para este trabalho o filme fotoprotetor deve permitir os frutos realizar as trocas gasosas, pois este revestimento será aplicado nos frutos em campo no estágio de crescimento. Neste aspecto a adição de plastificantes pode não ser vantajosa, pois a adição diminui a presença de rachaduras e poros, melhorando a dispersão e diminuindo a permeabilidade (GARCIA; MARTINO; ZARITZKY, 2000).

5.3.1.7 Ângulo de contato

Pela análise de ângulo de contato dos filmes observa-se que a adição de nanocargas, aumentou o valor do ângulo, exceto a amostra de CL (Figura 18). Isto é indicativo de que a introdução de nanocargas deixou o filme mais hidrofóbico em relação ao filme de GLM pura.

Figura 18: Média dos ângulos de contato (n=3) dos filmes de GLM e dos nanocompósitos



Fonte: A autora (2018)

Esta mudança pode ser vantajosa para a aderência do filme à superfície da casca do fruto, que também apresenta caráter hidrofóbico devido à presença de componentes apolares (BRITTO; SANTOS; ASSIS, 2012).

5.4 Avaliação da capacidade fotoprotetora dos filmes NC

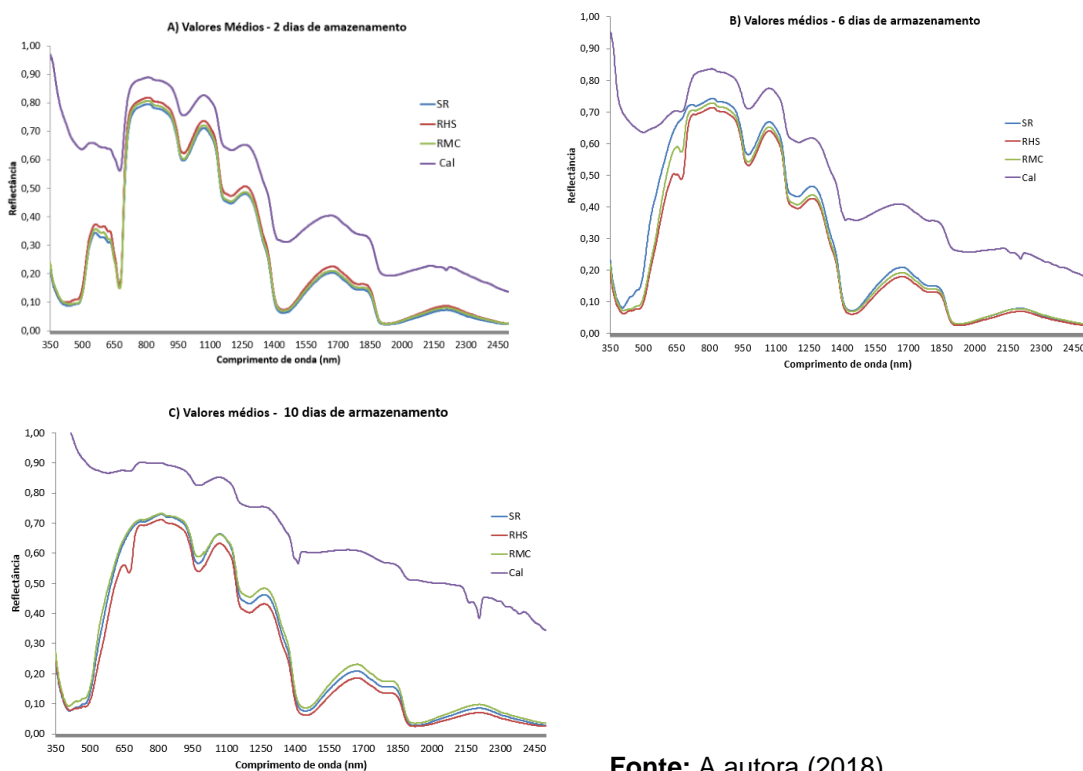
5.4.1 Em escala laboratorial

5.4.1.1 Resposta espectral e luminosidade incidente

O comportamento espectral tem sido empregado na agricultura como ferramenta de monitoramento da cobertura do solo, pois permite discriminar quais comprimentos de onda são refletidos pela superfície analisada (JUNIOR; DEMATTÊ; GENÚ, 2008).

A análise realizada mostrou que ao longo do armazenamento os frutos revestidos com os filmes NC mantiveram o comportamento espectral similar ao fruto sem revestimento, com um comportamento variante somente para o fruto revestido com caulinita (Figura 19). Isto ocorre visto que o revestimento com CL é mais espesso e possui coloração predominantemente branca. No entanto, a vantagem dos revestimentos HS e MC é permitir a passagem de radiação necessária para o desenvolvimento fisiológico do fruto e ao mesmo tempo conferir proteção, sendo empregados em condições muito diluídas.

Figura 19: Variação de temperatura de mangas revestidas e armazenadas em câmara climática a 36 ± 2 °C, simulando situação de queima da casca



Fonte: A autora (2018)

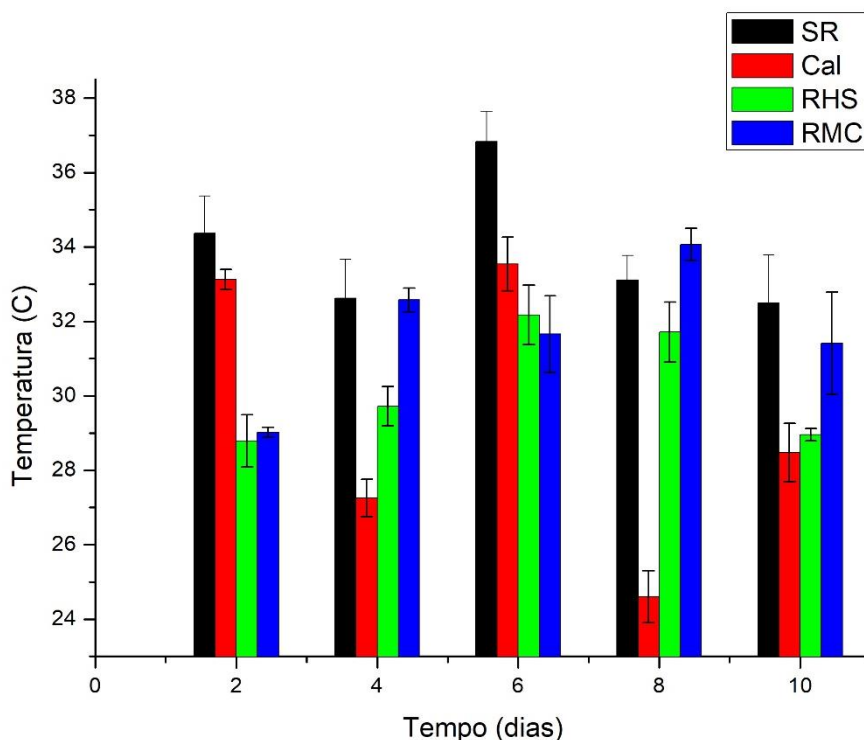
Com relação a luminosidade na câmara climática, embora os frutos revestidos estivessem expostos próximos a fonte luminosa, foi observado uma intensidade média $42427,27 \pm 4458$ lx, estes dados são inferiores quando comparados ao observados em campo que serão discutidos a diante na (Figura 25 A).

5.4.1.2 Temperatura

Temperaturas muito elevadas (maiores que 36°C) ou muito baixas (menores que 10°) prejudicam o crescimento, o desenvolvimento, a produção e a qualidade da manga, o ideal são temperaturas médias entre 20 e 29°C para o seu cultivo (FONSECA et al., 2006). Por isso são necessárias ferramentas para ajustar esta temperatura e obter frutos com qualidade adequada como as descritas no item 3.1.1.

A variação da temperatura é muito importante pois indicará a capacidade efetiva do filme em baixar a temperatura na casca e evitar a queimadura. O monitoramento da temperatura indicou capacidade efetiva de proteção dos filmes NC em baixar a temperatura da casca da manga, principalmente para os dias 2 e 6 (Figura 20).

Figura 20: Variação de temperatura de mangas revestidas e armazenadas em câmara climática a 36 ± 2 °C, simulando situação de queima da casca



Fonte: A autora (2018)

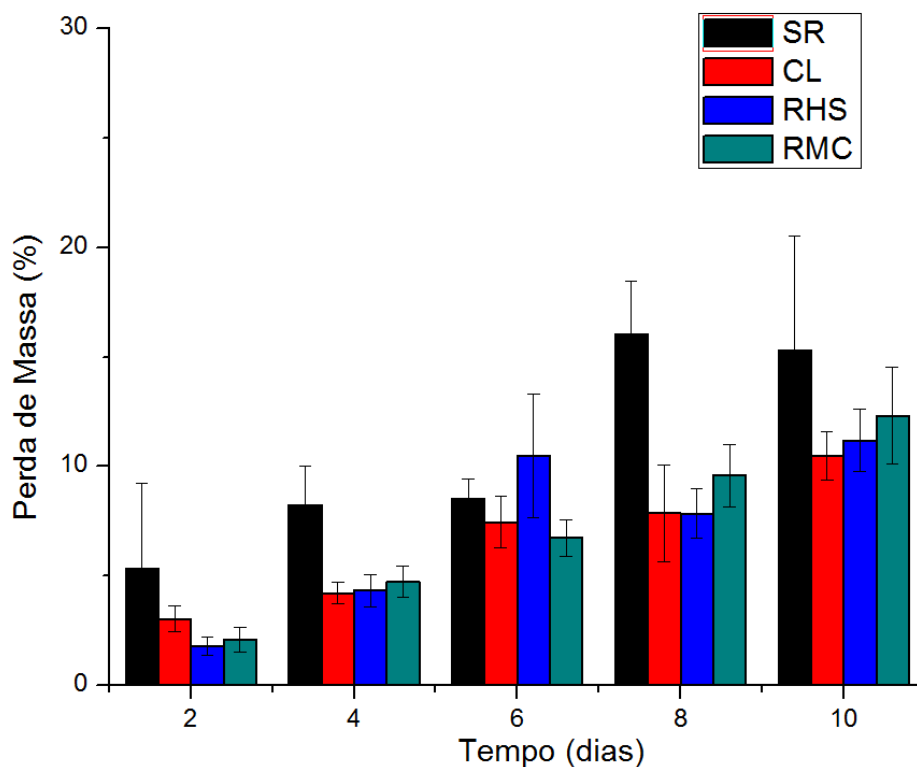
5.4.1.3 Perda de massa

Um dos principais problemas durante o armazenamento de frutas e hortaliças é a perda de massa, que tem sido atribuída à transpiração e à respiração, o que também tem sido observado ao se estudar os diversos cultivares de manga (GOWDA & HUDDAR, 2001; YAMASHITA et al., 1997).

Este parâmetro está diretamente associado com a qualidade dos frutos, através da avaliação de perda de massa observa-se que os filmes NC conferem proteção ao fruto, provocando uma perda de massa gradativa, provavelmente devido à uma pequena redução as trocas gasosas (Figura 21). No entanto, deve-se considerar que estes resultados são referentes ao fruto armazenado, cuja fisiologia pós-colheita é bem diferente daquela antes de ser colhido. Além disso esta perda de massa é superior aos dados encontrados na literatura, que tem um objetivo distinto ao proposto por este trabalho, reduzir ao máximo a perda de massa (JERONIMO et al., 2007b; LIMA et al., 2007). Por outro, lado os revestimentos HS e MS apresentaram comportamento muito semelhante a CL,

o que indica que em aplicação em campo não implicará em prejuízo ao desenvolvimento do fruto.

Figura 21: Variação percentual para perda de massa dos frutos revestidos



Fonte: A autora (2018)

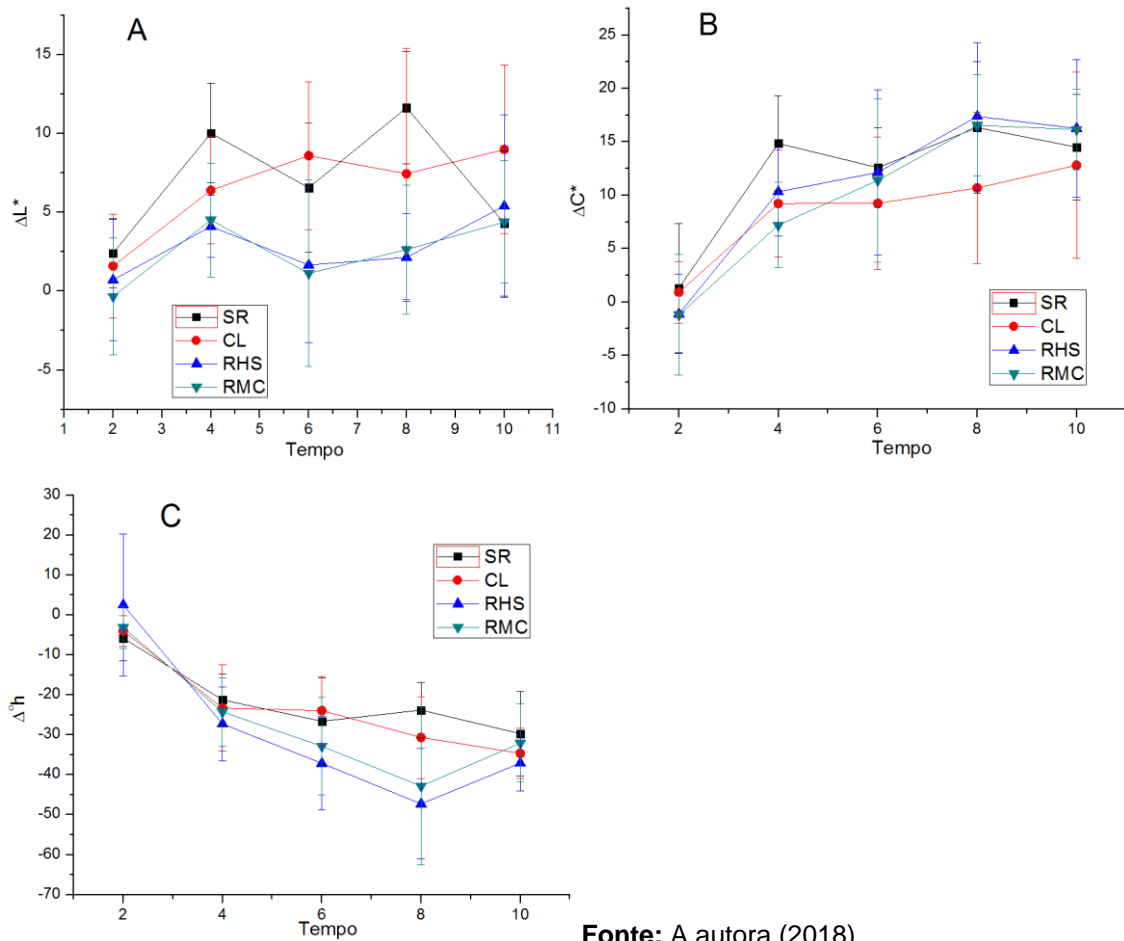
5.4.1.4 Variação colorimétrica da casca da manga

A variação colorimétrica é um parâmetro que pode indicar possíveis interferências destrutivas da pigmentação da casca devido à fotodegradação. A manga da variedade 'Tommy Atkins' apresenta grande variação colorimétrica em um mesmo fruto, cujos valores em média foram $L^* = 57,7 \pm 1,3$; $C^* = 34,7 \pm 1,2$ e $^{\circ}h = 106,6 \pm 2,3$ para o fruto inicial antes de ser revestido e submetido à condição de fotodegradação. Durante a avaliação em condições simulada de fotodegradação, a variação de luminosidade, L^* , foi menor para os revestimentos HS e MC tanto em relação ao controle (SR) como em relação à CL (Figura 22 A). Isto indica que os revestimentos, mesmo em condições bastante diluídas, estão interagindo de forma positiva com a casca da manga, retardando a mudança de coloração.

O parâmetro croma está relacionado à intensidade da cor. O valor de croma não apresentou diferença estatística entre os revestimentos, apenas um aumento contínuo ao longo do tempo de fotodegradação (Figura 22 B). Este aumento pode estar relacionado também com a mudança da coloração verde para coloração amarela (SILVA et al., 2017).

O ângulo de Hue está relacionado com a cor propriamente dita, iniciando em vermelho a 0° , passando pelo amarelo em 90° , verde em 120° , azul em 240° e tornando ao vermelho novamente em 360° . No geral, seu valor diminuiu em cerca de 30° ao final do período de interação (Figura 22 C), passando, portanto, do quadrante verde inicial ($\sim 100^\circ$) para o quadrante vermelho ($\sim 70^\circ$). De acordo com este parâmetro, também não foi observada diferença significativa para os revestimentos, visto que no intervalo de 6-8 dias tendem a se distanciarem do controle mas coincidem novamente no tempo final de 10 dias.

Figura 22: Variação dos parâmetros colorimétricos ΔL^* (A); ΔC^* (B); $\Delta^{\circ}h$ (C) para mangas revestidas com soluções fotoprotetoras à base de hidroxiapatita (RHS) e montmorolonita (RMC) em comparação ao controle branco (SR) e controle positivo (caulinita), submetidas à condição de fotodegradação em condição simulada



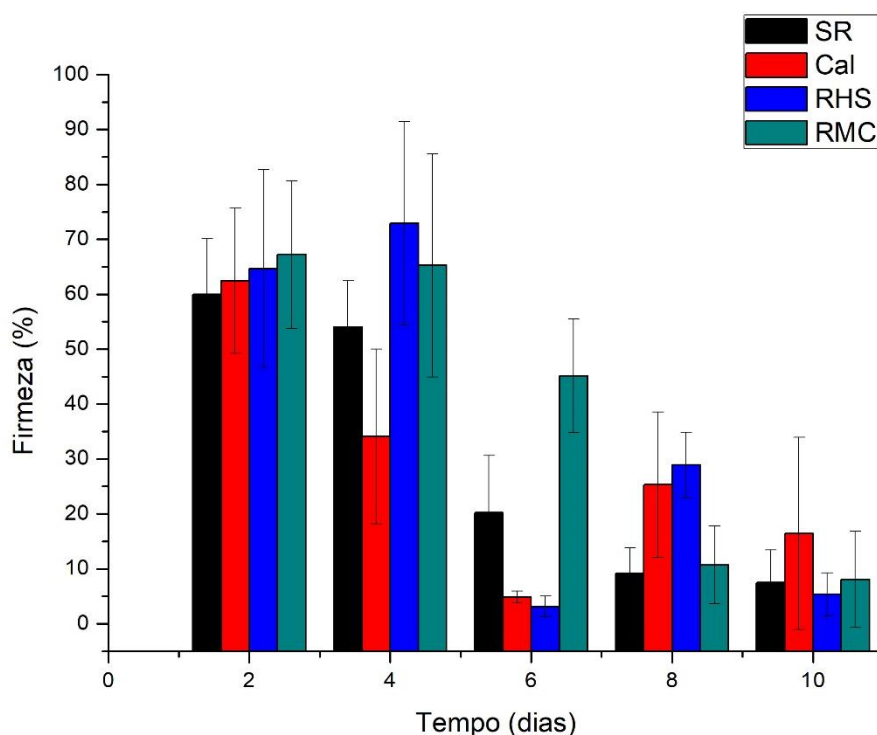
Fonte: A autora (2018)

* As linhas são apenas para ajudar na visualização da variação

5.4.1.5 Textura

A variação de textura não apresentou nenhum padrão em função do tempo de exposição para os diferentes tratamentos, exceto um decréscimo devido ao amadurecimento do fruto (Figura 23), com conseqüente diminuição de massa fresca e de firmeza da casca e polpa, devido as mudanças que ocorrem nos componentes pécnicos da parede celular (BRINSON et al., 1988; CHITARRA; CHITARRA, 2005).

Figura 23: Variação da textura dos frutos revestidos em função do tempo de exposição à fotodegradação em condições controladas



Fonte: A autora (2018)

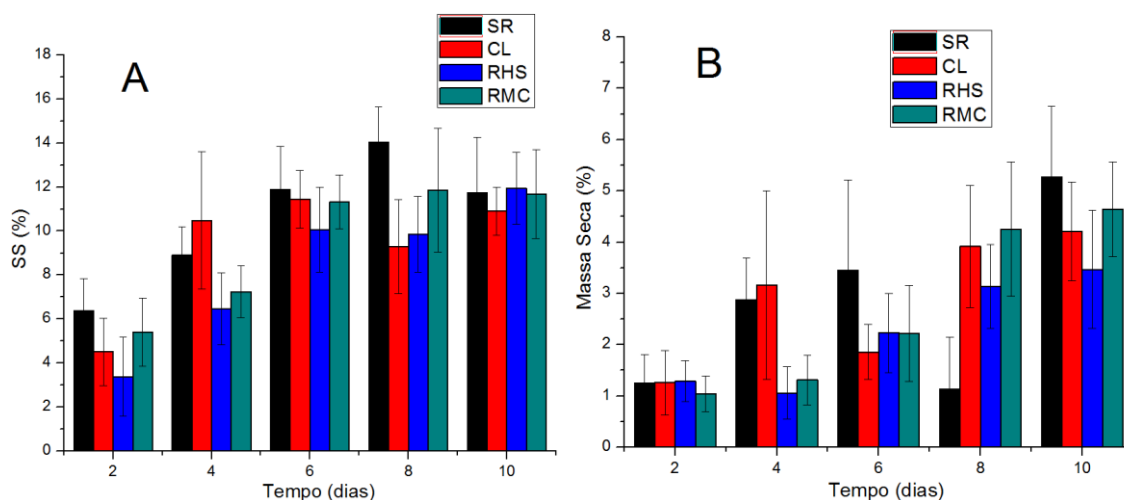
5.4.1.6 Sólidos solúveis e massa seca

Os teores de sólidos solúveis são dependentes do estágio de maturação da colheita dos frutos, e geralmente aumentam durante o amadurecimento, este parâmetro tem uma relação inversa, comparado com a firmeza de polpa (Figura 23), à medida que os estágios de maturação avançam, os teores de sólidos solúveis tendem a aumentar devido a biossíntese ou à degradação de polissacarídeos, enquanto que a firmeza tende a diminuir (CHITARRA; CHITARRA, 2005). Para frutas de caroços, o conteúdo de sólidos solúveis e matéria seca é altamente associado com a qualidade sensorial e aceitação das frutas pelo consumidor (DI MICELI; INGLESE; INFANTE, 2012). A matéria seca da manga consiste principalmente de carboidratos, 60% dos quais são açúcares e ácidos (LECHAUDEL et al., 2002; UEDA et al., 2000).

Para os dados avaliados, em relação à quantidade de sólidos solúveis e massa seca, no geral, houve um aumento menor para os revestimentos HS e

MC em relação ao controle e o tratamento com caulinita, principalmente para o quarto dia de exposição (Figura 24). No entanto, após este tempo não foi observado diferença significativa entre os tratamentos. Com relação ao teor de sólidos solúveis, observa-se que embora os frutos SR apresente a maior média, esta não diferiu dos demais revestimentos.

Figura 24: Variação de sólidos solúveis (A) e massa seca (B) medidos de acordo com a técnica NIRS

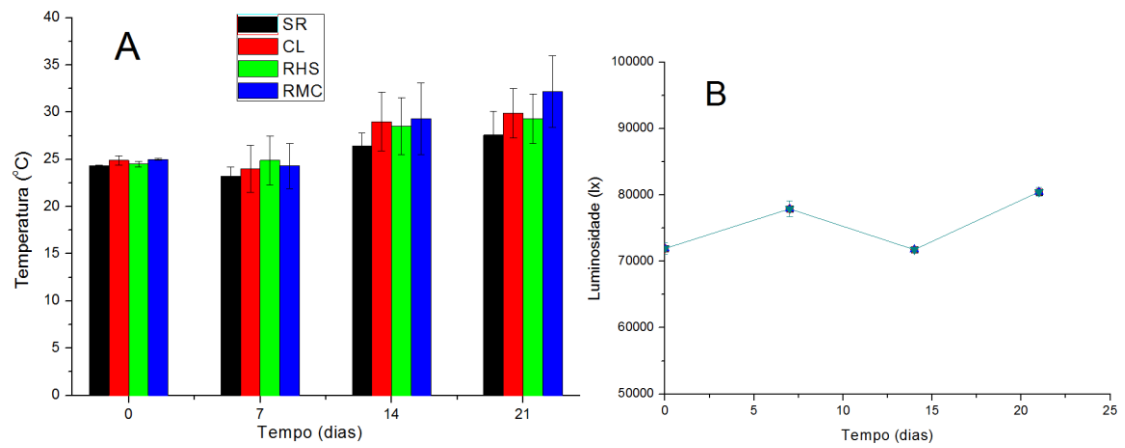


Fonte: A autora (2018)

5.4.2 Teste em campo experimental

O teste em campo experimental foi acompanhado principalmente pela temperatura e inspeção visual em número limitado de frutos. Durante os 21 dias de aferição da temperatura não foi observado nenhuma diferença significativa entre os tratamentos (Figura 25 A). Embora os frutos revestidos ficaram expostos à oeste onde ocorreu luminosidade intensa no período da tarde (Figura 25 B), outros fatores como o vento pode ter contribuído para não se observar diferença entre os tratamentos. Pela inspeção visual também não foi observado sintomas de queimadura na manga. Estudos futuros incluirão um acompanhamento dos sólidos solúveis e massa seca utilizando a tecnologia descrita no item 4.2.1.6.

Figura 25: Variação da temperatura dos frutos revestidos em campo (A) e luminosidade próxima ao local do experimento (B)



Fonte: A autora (2018)

6 CONCLUSÕES

O presente estudo demonstrou a viabilidade de se empregar a galactomanana oriunda de sementes de algaroba como matriz para revestimentos, contendo aditivos naturais para inibir a queimadura solar na manga. Dentre todos os parâmetros avaliados em condições laboratoriais, destacam-se os filmes nanocompósitos com nanocargas de montmorilonita e hidroxiapatita que apresentaram altas taxas de redução da transmitância na faixa do UV-visível e infravermelha e também boa capacidade de baixar a temperatura da superfície da manga 'Tommy Atkins' em relação ao fruto não revestido. Estes são, portanto, filmes promissores para aplicação como protetores em mangas. Destaca-se também a possibilidade de empregar materiais abundantes e de baixo custo como casca de ovo e solos argilosos para obtenção de nanopartículas para esta aplicação tecnológica.

7 PERSPECTIVAS FUTURAS

Os estudos futuros incluirão testes mais aprofundados em campo, além de testes em outras espécies frutíferas.

8 TRABALHOS PUBLICADOS

GOMES, L. K. S., NASCIMENTO, J. A.de A., TOSTES, B. de V. A., DUARTE, D. S., DEON, M. D., LIMA, M. A. C., GONSALVES, A. de A., BRITTO, D. Preparação e caracterização de nanopartículas para elaboração de nanocompósitos fotoprotetores. In: VI Mostra de Pós-graduação da X Semana de Ensino, Pesquisa e Extensão - SCIENTEX., 2017, Juazeiro-BA.

GOMES, L. K. S., TOSTES, B. de V. A., DUARTE, D. S., OLIVIER, N.C., DEON, M. D., LIMA, M. A. C., BRITTO, D. Preparação e caracterização de filmes nanocompósitos à base de galactomanana e argilominerais para fotoproteção em frutas. In: II JIPES – Jornada de Integração da Pós-graduação da Embrapa Semiárido.,2017, Petrolina-PE.

GOMES, L. K. S.; BRITTO, D. Caracterização de filmes nanocompósitos para fotoproteção em frutas. In: III Jornada de Integração da Pós-graduação na Embrapa Semiárido - JIPES, 2018, Petrolina-PE.

9 REFERÊNCIAS

- ALEXANDRE, M.; DUBOIS, P. Polymer-layered silicate nanocomposites: Preparation, properties and uses of a new class of materials. **Materials Science and Engineering R: Reports**, v. 28, n. 1, p. 1–63, 2000.
- AWAD, M. E. et al. Kaolinite in pharmaceuticals and biomedicine. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 533, n. 1, p. 34–48, 2017.
- AZERO, E. G.; ANDRADE, C. T. Extração e caracterização da galactomanana de sementes de caesalpinia pulcherrima. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 9, n. 2, p. 54–59, 1999.
- AZERO, E. G.; ANDRADE, C. T. Testing procedures for galactomannan purification. **Polymer Testing**, v. 21, n. 5, p. 551–556, 2002.
- BALDWIN, E. A. et al. Effect of two edible coatings with different permeability characteristics on mango (*Mangifera indica* L.) ripening during storage. **Postharvest Biology and Technology**, v. 17, n. 3, p. 215–226, 1999.
- BARROS, F. C. N. et al. Structural characterization of polysaccharide obtained from red seaweed *Gracilaria caudata* (J Agardh). **Carbohydrate Polymers**, v. 92, n. 1, p. 598–603, 2013.
- BRANCO, D. K. S. **Impactos da ferrovia transnordestina na exportação de manga e uva do vale Submédio São Francisco**. Caruaru-PE: UFPE, 2014.
- BRINSON, K. et al. Post-harvest changes in *Mangifera indica* mesocarp cell walls and cytoplasmic polysaccharides. **Phytochemistry**, v. 27, n. 3, p. 719–723, 1988.
- BRITTO, D. DE; SANTOS, M. F. DOS; ASSIS, O. B. G. Chitosan solutions with different degrees of Acetylation as coating on cut apple. **Alimentos e Nutrição**, v. 23, n. 1, p. 15–21, 2012.
- CERQUEIRA, M. A. et al. Suitability of novel galactomannans as edible coatings for tropical fruits. **Journal of Food Engineering**, v. 94, n. 3–4, p. 372–378, 2009.
- CERQUEIRA, M. A. et al. Galactomannans use in the development of edible films / coatings for food applications. **Trends in Food Science & Technology**, v. 22, n. 12, p. 662–671, 2011a.
- CERQUEIRA, M. A. et al. Structural and thermal characterization of galactomannans from non-conventional sources. **Carbohydrate Polymers**, v. 83, n. 1, p. 179–185, 2011b.
- CHITARRA, M. I. F. ; CHITARRA, A. B. **Pós-colheita de frutas e hortaliças : fisiologia e manuseio**. 2º ed. Lavras-MG: UFLA, 2005.
- CODEVASF. **Relatório de Gestão 2017/Companhia de Desenvolvimento dos Vales do São Francisco e do Parnaíba**. Disponível em:

<<http://www2.codevasf.gov.br/empresa/relatorios-de-gestao>>. Acesso em: 20 dez. 2018.

CRUZ, M. R. DA. **Filmes de gelatina e galactomanana incorporados com nanocelulose de fibra de algaroba (Prosopis Juliflora)**. [s.l.] Universidade Federal do Ceará, 2014.

CRUZ, L. S. et al. Síntese Por Coprecipitação De Nanopartículas De Hidroxiapatita E Óxido Cúprico Para Aplicação No Agronegócio. **Simpósio Nacional de Instrumentação Agropecuária**, p. 439–442, 2014.

CUNHA, A. P. et al. Polysaccharides from Caesalpinia ferrea seeds – Chemical characterization and anti-diabetic effects in Wistar rats. **Food Hydrocolloids**, v. 65, p. 68–76, 2017.

DI MICELI, C.; INGLESE, P.; INFANTE, R. Instrumental and sensory evaluation of eating quality of peaches and nectarines. **Acta Horticulturae**, v. 962, n. 3, p. 473–480, 2012.

DONG, H. et al. Cellulose nanocrystals as a reinforcing material for electrospun poly(methyl methacrylate) fibers: Formation, properties and nanomechanical characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 87, n. 4, p. 2488–2495, 2012.

DORNELAS, C. B. et al. Characterization of intercalation compounds of sunscreens in a bentonite organoclay. **Journal of Chemical and Pharmaceutical Research**, v. 7, n. 12, p. 816–821, 2015.

E96/E96M. **Standard Test Methods for Water Vapor Transmission of Materials**, 2016. (Nota técnica).

EMBRAPA. **Manual de Métodos de Análise de Solo**. 2º ed. Rio de Janeiro, RJ: Embrapa Solos, 2011.

ESTEVES, A. C. C.; TIMMONS, A. B.; TRINDADE, T. Nanocompósitos de matriz polimérica: Estratégias de síntese de materiais híbridos. **Química Nova**, v. 27, n. 5, p. 798–806, 2004.

FARIA, F. DE O.; VERCELHEZE, A. E. S.; MALI, S. Propriedades físicas de filmes biodegradáveis à base de amido de mandioca, álcool polivinílico e montmorilonita. **Química Nova**, v. 35, n. 3, p. 487–492, 2012.

FILHO, M. DE S. M. DE S. et al. **Extração e Caracterização de Galactomanana de Vagens de Algaroba (Prosopis juliflora)**, 2013. (Nota técnica).

FONSECA, M. J. DE O. et al. **Processamento Mínimo de Manga ‘Kent’ e ‘Tommy Atkins’ Cultivadas no Semiárido Brasileiro**. Rio de Janeiro, RJ: , 2016. (Nota técnica).

FONSECA, N. et al. **A Cultura da Manga**. 2º ed. Brasília- DF: Embrapa Informação Tecnológica, 2006. v. 53

FRANCO, Y. L. L. et al. Physicochemical characterization and functional properties of galactomannans from mesquite seeds (*Prosopis* spp.). **Food Hydrocolloids**, v. 30, n. 2, p. 656–660, 2013.

GARCIA, M. A.; MARTINO, M. N.; ZARITZKY, N. E. Lipid Addition to Improve Barrier Properties of Edible Starch-based Films and Coatings. **Food Chemistry and Toxicology**, v. 65, n. 6, p. 941–944, 2000.

GLENN, D. M.; PUTERKA, G. J. PARTICLE FILMS: A New Kind of Plant Protectant. **Agricultural Research**, v. 46, n. 2169–8244, p. 16–19, 1998.

GOMES, L. C. et al. Síntese e caracterização de fosfatos de cálcio a partir da casca de ovo de galinha. **Cerâmica**, v. 58, n. 348, p. 448–452, 2012.

GRAEFF, C. **Nanotecnologia ciência e engenharia**. São Paulo: Cultura Acadêmica, 2012.

HANIFFA, M. A. C. M. et al. Review of bionanocomposite coating films and their applications. **Polymers**, v. 8, n. 7, p. 1–33, 2016.

HOLZMANN, D. et al. Hydroxyapatite nanoparticles as novel low-refractive index additives for the long-term UV-photoprotection of transparent composite materials. **Journal of Materials Chemistry**, v. 19, n. 43, p. 8102, 2009.

IBGE. **Produção agrícola municipal : culturas temporárias e permanentes**. 1º ed. Rio de Janeiro-RJ: [s.n.]. v. 43

IUPAC. **Glossary for Chemists of Terms Used**, 1992. (Nota técnica).

JEON, I. Y.; BAEK, J. B. Nanocomposites derived from polymers and inorganic nanoparticles. **Materials**, v. 3, n. 6, p. 3654–3674, 2010.

JERONIMO, E. M. et al. **Conservação pós-colheita de mangas ‘ Tommy Atkins ’ armazenadas sob atmosfera modificada**. Londrina-PR: [s.n.]. v. 28

JERONIMO, E. M. et al. Qualidade de mangas ‘tommy atkins’ armazenadas sob atmosfera modificada. **Ciência e Agrotecnologia**, v. 31, n. 4, p. 1122–1130, 2007b.

JIANG, L.; ZHANG, J. **Biodegradable and Biobased Polymers**. 2º ed. North Dakota, United States: Elsevier Inc., 2017.

JUNIOR, J. G. DE A. S.; DEMATTÊ, J. A. M.; GENÚ, A. M. Comportamento espectral dos solos na paisagem a partir de dados coletados por sensores terrestre e orbital. **Sociedade Brasileira de Ciência do Solo**, v. 32, n. 3, p. 727–738, 2008.

KUZMA, J.; VERHAGE, P. Nanotechnology in Agriculture an Food Production. **Project on Emerging Nanotechnologies**, v. 4, p. 43, 2006.

LECHAUDEL, M. et al. Leaf-to-fruit ratio affects water and dry-matter content of

mango fruit. **Journal of Horticultural Science and Biotechnology**, v. 77, n. 6, p. 773–777, 2002.

LIMA, M. A. C. DE et al. Armazenamento refrigerado de manga ‘Tommy Atkins’ sob atmosfera modificada (Smartbag). In: **V Congresso Iberoamericano de Tecnología Postcosecha Y Agroexportaciones**. Murcia-Espanha: [s.n.]. p. 1288–1296.

LIMA, M. A. C. DE. **Queima pelo sol**. Disponível em: <http://www.agencia.cnptia.embrapa.br/Agencia22/AG01/arvore/AG01_123_24_112005115226.html>. Acesso em: 7 jan. 2019.

LOLICATO, S. **Sun Protection for Fruit - A practical manual for protecting sunburn on fruit**. Victoria, Australia: Department of Primary Industries Farm Services Victoria Division, 2011.

LUZ, A. B. DA; LINS, F. A. F. (EDS.). **Rochas e minerais industriais: usos e especificações**. 2º ed. Rio de Janeiro, RJ: CETEM-MCT, 2008.

MALEGORI, C. et al. Comparing the analytical performances of Micro-NIR and FT-NIR spectrometers in the evaluation of acerola fruit quality, using PLS and SVM regression algorithms. **Talanta**, v. 165, p. 112–116, 2017.

MARQUES, E. J. N. et al. Espectroscopia na região do infravermelho próximo (NIR): técnica analítica não destrutiva para determinação da qualidade de manga. In: NETO, A. F.; ALMEIDA, F. A. C.; CAVALCANTE, I. H. L. (Eds.). . **Manga: maturação, colheita e conservação**. Petrolina-PE: Univasf, 2017. p. 63–87.

MBEY, J. A.; HOPPE, S.; THOMAS, F. Cassava starch-kaolinite composite film. Effect of clay content and clay modification on film properties. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 1, p. 213–222, 2012.

MURIMA, D. **Novel barrier coatings based on nanoclay-polymer composites**. Stellenbosch: Stellenbosch University, 2015.

OLIVEIRA, M. M. DE. **Obtenção de isotermas e troca iônica de Cu²⁺, Co²⁺, Pb²⁺, Ni²⁺, Cr³⁺, Cd²⁺ e Zn²⁺ em Vermiculita e suas caracterizações**. João Pessoa- PB: Universidade Federal da Paraíba, 2008.

PAIVA, J. P. et al. Titanium dioxide-montmorillonite nanocomposite as photoprotective agent against ultraviolet b radiation-induced mutagenesis in *saccharomyces cerevisiae*: A potential candidate for safer sunscreens. **Journal of Pharmaceutical Sciences**, v. 103, n. 8, p. 2539–2545, 2014.

PERALTA, M. M. C. **Tratamento químico de uma vermiculita visando seu uso em compósitos de polipropileno**. São Paulo: Escola Politécnica da Universidade de São Paulo, 2009.

RACSKO, J.; SCHRADER, L. E. Sunburn of Apple Fruit: Historical Background, Recent Advances and Future Perspectives. **Critical Reviews in Plant Sciences**,

n. July 2013, p. 37–41, 2012.

RHIM, J.; NG, P. K. W. Natural Biopolymer-Based Nanocomposite Films for Packaging. **Critical Reviews in Food Science and Nutrition**, v. 47, p. 411–433, 2007.

RIBASKI, J. et al. **Algaroba (Prosopis juliflora): Árvore de Uso Múltiplo para a Região Semiárida Brasileira**. Colombo, PR: , 2009. (Nota técnica).

SECOUARD, S.; GRISEL, M.; MALHIAC, C. Flavour release study as a way to explain xanthan-galactomannan interactions. **Food Hydrocolloids**, v. 21, n. 8, p. 1237–1244, 2007.

SHANKAR, S.; RHIM, J.-W. Bionanocomposite Films for Food Packaging Applications. **Reference Module in Food Science**, p. 1–10, 2018.

SHARMA, B.; MALIK, P.; JAIN, P. Biopolymer reinforced nanocomposites: A comprehensive review. **Materials Today Communications**, v. 16, p. 353–363, 2018.

SILVA, A. C. DA et al. Growth and Flowering of Five Mango Cultivar under Subtropics Conditions of Brazil. **American Journal of Plant Sciences**, v. 5, p. 393–402, 2014.

SILVA, E. M. et al. Influência da concentração e purificação da argila na estrutura e permeação ao vapor de água de nanocompósitos PEBDL/bentonita. **Polímeros**, v. 23, n. 1, p. 108–114, 2013.

SOUZA, S. M. DE; LIMA, P. C. F.; ARAUJO, M. DE S. Sementes de algaroba: Métodos e custos de beneficiamento. **Revista Brasileira de Sementes**, v. 5, n. 3, p. 52–62, 1983.

SZCZES, A.; HOLYSZ, L.; CHIBOWSKI, E. Synthesis of hydroxyapatite for biomedical applications. **Advances in Colloid and Interface Science**, v. 249, p. 321–330, 2017.

TALUCDHER, R.; SHIVAKUMAR, K. Tensile Properties of Veins of Damselfly Wing. **Biomaterials and Nanobiotechnology**, v. 4, p. 247–255, 2013.

TARTACHNYK, I. et al. Identifying fruit characteristics for non-invasive detection of sunburn in apple. **Scientia Horticulturae**, v. 134, p. 108–113, 2012.

TEIXEIRA, M. A. C. et al. Effect of preparation and processing conditions on UV absorbing properties of hydroxyapatite- Fe₂O₃ sunscreen. **Materials Science and Engineering C**, v. 71, p. 141–149, 2017.

UEDA, M. et al. Changes in Physical and Chemical Properties during Maturation of Mango Fruit (*Mangifera indica* L . ‘ Irwin ’) Cultured in a Plastic Greenhouse. **Food Science Technology Research**, v. 6, n. 4, p. 299–305, 2000.

VIEIRA, Í. G. P. et al. NMR study of galactomannans from the seeds of mesquite

tree (*Prosopis juliflora* (Sw) DC). **Food Chemistry**, v. 101, n. 1, p. 70–73, 2006.

WIHODO, M.; MORARU, C. I. Physical and chemical methods used to enhance the structure and mechanical properties of protein films: A review. **Journal of Food Engineering**, v. 114, n. 3, p. 292–302, 2013.

ZHENG, Y.; MONTY, J.; LINHARDT, R. J. Polysaccharide-based nanocomposites and their applications. **Carbohydrate Research**, v. 405, p. 23–32, 2015.