

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemus Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
CEP 13560-970 – São Carlos, SP  
Fone: (16) 2107-2800  
Fax: (16) 2107-2902  
<http://www.cnpdia.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpdia.embrapa.br](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

- Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares
- Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares
- Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior
- Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**Todos os direitos reservados.**

A reprodução não-autorizada desta publicação, no todo ou em parte, constitui violação dos direitos autorais (Lei nº. 9.610).

**CIP-Brasil. Catalogação na publicação.**

**Embrapa Instrumentação**

---

Anais do VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria Tropical.

---

© Embrapa 2012



---

# SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE NANOPARTÍCULAS DE $\text{Ca}(\text{OH})_2$ : UM INVESTIGAÇÃO PRELIMINAR PARA O DESENVOLVIMENTO DE EMBALAGENS ATIVAS

---

Daniel C. A. Pedro<sup>a,b</sup>, Francys K. V. Moreira<sup>b,c</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>b</sup> e José M. Marconcini<sup>b,\*</sup>

a - Departamento de Engenharia de Materiais, DEMA, UFSCar, São Carlos-SP, Brasil.

b - Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos-SP, Brasil. marconcini@cnpdia.embrapa.br

c - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos-SP, Brasil.

**Projeto Componente:** PC3

**Plano de Ação:** PA4

---

## Resumo

Este trabalho teve como objetivo a síntese de hidróxido de cálcio nanoestruturado, com potencial uso em embalagens ativas e a avaliação do efeito de parâmetros reacionais sobre a morfologia e tamanho das nanopartículas. Amostras foram sintetizadas e caracterizadas por Difractometria de Raios-X, Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo, Espalhamento Dinâmico de Luz e Termogravimetria. Os resultados obtidos revelaram que a síntese gerou nanopartículas de morfologia hexagonal e com tamanho médio de aproximadamente 300 nm. As nanopartículas de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  apresentaram elevada estabilidade térmica, podendo então ser incorporadas no processamento de embalagens poliméricas.

**Palavras-chave:** Hidróxido de Cálcio, Nanopartículas, Embalagem Ativa, Absorvedores de  $\text{CO}_2$ .

---

## Introdução

Embalagens ativas são sistemas inovadores capazes de interagir desejadamente com o ambiente ou com o alimento, aumentando a qualidade, segurança e vida-de-prateleira dos produtos [1]. Uma área recente de aplicação destas tecnologias reside no controle de umidade e gases presentes nas embalagens. A absorção do  $\text{CO}_2$  liberado por produtos como fermentados e café torrado, é de grande importância para uma maior preservação destes alimentos, bem como para manutenção da integridade física da embalagem [2].

Um potencial candidato para integrar embalagens ativas sequestradoras de  $\text{CO}_2$  é o hidróxido de cálcio,  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Também conhecido como Portlandita, o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  é um sólido inorgânico com estrutura cristalina do tipo hexagonal que apresenta elevada reatividade com o  $\text{CO}_2$ , reagindo

irreversivelmente com o gás sob condições úmidas [3]. Este composto tem sido utilizado na composição de cimentos, no tratamento de água e na odontologia por possuir atividade antimicrobiana [4]. É um aditivo geralmente reconhecido como seguro (GRAS) pela Anvisa e FDA, podendo ser utilizado na composição de embalagens. Além disso, este composto pode ser facilmente sintetizado à baixo custo, o que o torna ainda mais atrativo [5]. As condições reacionais que envolvem a síntese podem influenciar características como tamanho de partícula, área superficial e morfologia [6-8], fatores importantes para o desenvolvimento de sistemas de absorção. Este trabalho se insere neste contexto com o objetivo de sintetizar  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  nanoestruturado e obter parâmetros adequados para sua síntese que possibilitem melhoria dos parâmetros morfológicos para aplicações como sequestradores de  $\text{CO}_2$  em embalagens ativas.

## Materiais e métodos

**Síntese do  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .** As sínteses foram realizadas à  $75^\circ\text{C}$  por precipitação em fase homogênea, utilizando atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e água decarbonatada. Soluções de  $\text{Ca}^{2+}$  à 0,5 M foram gotejadas com taxa constante de  $1 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$  em um reator contendo solução de NaOH sob intensa agitação, o que levou à formação de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . As nanopartículas foram recuperadas por centrifugação à 10,000 rpm e secadas por liofilização durante 72 horas. Nestes experimentos, a concentração de NaOH foi variada em 0,25, 0,5 e 1 M, buscando modificar a condição de supersaturação do sistema e a sua influência sobre os tamanho das partículas. As amostras obtidas nestas condições foram nomeadas como AM1, AM2 e AM3, respectivamente.

**Caracterizações.** A verificação de fases cristalinas foi realizada por Difratoimetria de Raios-X (DRX) em um difratômetro XRD6000 (Shimadzu) operando com radiação  $\text{CuK}_\alpha$  ( $\lambda = 0,154 \text{ nm}$ ) e velocidade de varredura de  $2^\circ\cdot\text{min}^{-1}$ . A morfologia das amostras foi investigada por Microscopia Eletrônica de Varredura com Canhão de Emissão de Campo (MEV-FEG) utilizando um microscópio JSM-6701F (Jeol) operando com voltagem de aceleração de 3 kV. O tamanho médio das partículas foi estimado por Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL) em um aparelho NanoZS Zen 3600 (Malvern Instruments Inc.) equipado com laser de comprimento de onda em 633 nm. Os perfis térmicos foram obtidos por termogravimetria em um analisador Q500 (TA Instruments) empregando taxa de aquecimento utilizada de  $20^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  e atmosfera dinâmica de  $\text{N}_2$ .

## Resultados e discussão

A Figura 1 apresenta o difratograma típico obtido para as amostras de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

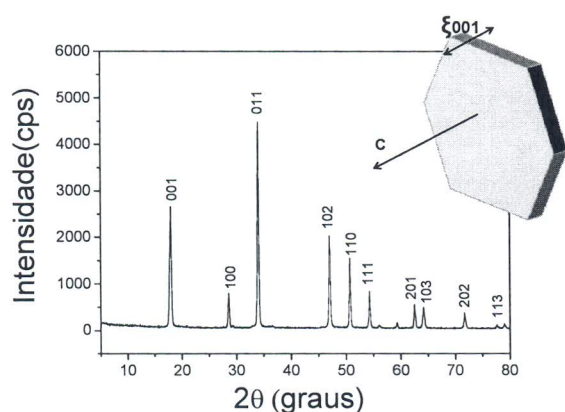


Fig. 1. Difratograma típico para o  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

O perfil de difração foi indexado e coincide com o padrão JCPDS4-0733, comprovando que a síntese adotada gerou  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  de fase pura.

O pico associado aos planos (001) foi utilizado para estimar a espessura dos cristais, aplicando a Lei de Scherrer [9]. Os valores obtidos foram resumidos com os resultados de EDL na Tabela 1. Pode ser notado que a variação na condição de supersaturação do sistema não resultou em variações expressivas no tamanho médio e na espessura dos cristais, estando os valores situados em torno de 300 e 20 nm, respectivamente. Este resultado sugere que a supersaturação exerce pouca influência sobre as dimensões das nanopartículas de hidróxido.

Tab 1. Dimensões dos  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sintetizados.

Amostras	NaOH (M)	Tamanho* (nm)	Espessura** (nm)
AM1	0,25	311,9	29,60
AM2	0,5	369,9	20,99
AM3	1	314,9	22,66

\* Obtido por EDL, \*\* Obtido pela Lei de Scherrer.

Buscando avaliar a morfologia resultante das sínteses, as amostras de  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  foram investigadas por MEV-FEG. A Figura 2 apresenta as micrografias obtidas para a amostra AM3.

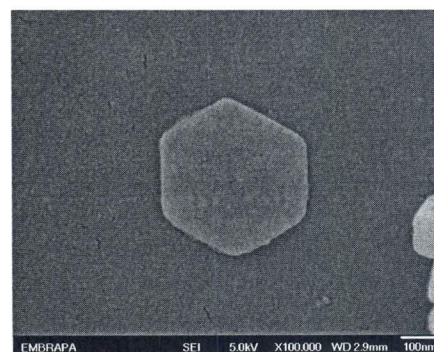
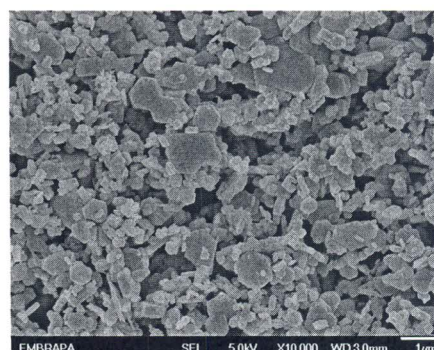


Fig.2. Imagens de MEV-FEG para a amostra AM3.

Uma morfologia definida de placas hexagonais foi gerada na síntese, Fig. 2a, o que é claramente revelado na micrografia da Figura 2b. Além disso, é

possível observar que cristais nanométricos ocorreram de fato na amostra e estes prevaleceram em quantidade com relação aos cristais micrométricos também formados, dominando assim a distribuição dos tamanhos de partícula.

A estabilidade térmica do  $\text{Ca(OH)}_2$  nanoestruturado AM3 foi então avaliada por termogravimetria, Figura 3. De acordo com as curvas TG e DTG, verifica-se que a amostra apresentou duas etapas de perda de massa.

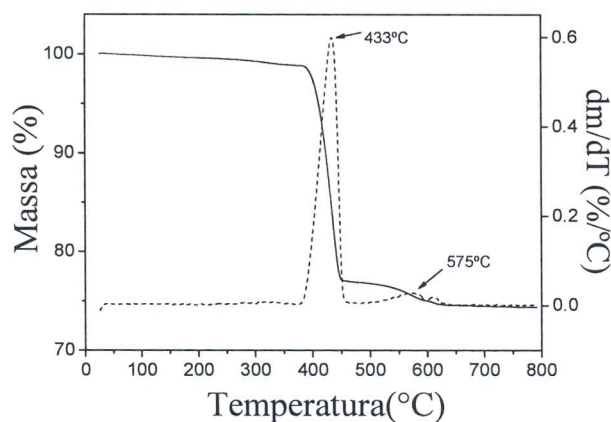
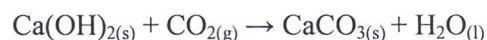


Fig. 3. Curvas TG e DTG para a amostra AM3.

A primeira etapa, iniciada em 400 °C corresponde à desidroxilação e eliminação de moléculas de água estruturais levando a formação de óxido de cálcio,  $\text{CaO}$ , de acordo com seguinte equação:



É amplamente conhecido que o  $\text{Ca(OH)}_2$  sofre decomposição em uma única etapa. Então, a segunda etapa em 575°C com perda de massa de 1,28% pode estar associada à presença de outros compostos na amostra. Tendo em vista que a conversão de  $\text{Ca(OH)}_2$  à  $\text{CaO}$  resulta em uma perda de massa de 24,3%, esta perda adicional pode estar relacionada com a degradação de  $\text{CaCO}_3$  formado, possivelmente, pela exposição involuntária da amostra ao  $\text{CO}_2$ . A reação de absorção pode ser equacionada como segue:



A ocorrência de  $\text{CaCO}_3$  na amostra denota a sua elevada reatividade com o  $\text{CO}_2$ , haja vista que a mesma foi sintetizada sob condições isentas de  $\text{CO}_2$  (atmosfera inerte de  $\text{N}_2$  e água descarbonatada). Dessa forma, este resultado sugere que as nanopartículas apresentam considerável potencial para o desenvolvimento de embalagens e sachês

anti- $\text{CO}_2$ . Outro resultado importante extraído da termogravimetria é a temperatura de degradação do  $\text{Ca(OH)}_2$  a qual é superior a temperatura de processamento da maioria dos polímeros utilizados em embalagens. Isto demonstra que estas nanopartículas podem ser empregadas no desenvolvimento de embalagens ativas a partir de diferentes resinas sem sofrer degradação térmica. As próximas etapas deste trabalho serão a confirmação desta hipótese bem como avaliar as nanopartículas sintetizadas quanto ao seu potencial anti- $\text{CO}_2$ .

## Conclusões

Hidróxido de cálcio nanoestruturado, com pureza de fase e morfologia hexagonal foi sintetizado com sucesso neste trabalho. Diferentes condições de supersaturação exerceram pouca influência sobre as dimensões dos cristais, dessa forma fica evidente a necessidade de mais estudos referentes à influência das outras variáveis de síntese sobre o tamanho dos cristais. As nanopartículas de  $\text{Ca(OH)}_2$  sintetizadas apresentaram elevada estabilidade térmica, podendo então ser incorporadas ao processamento de materiais poliméricos utilizados como embalagens.

## Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA, CAPES e FAPESP (Processo No. 2010/11584-5) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo.

## Referências

1. T. Labuza; W. Breene; *J. Food Process Preserv.* 1989, 13, 1-89.
2. P. Appendini; J. H. Hotchkiss, *Innovative Food Sci. Emerging Technol.* 2002, 3, 113-126.
3. L. Vermeiren, L. Heirlings, F. Devlieghere J. Debevere, *Novel food packaging techniques*, R. Ahvenainen, Ed.; CRC, New York, 2003.
4. J. F. Siqueira Jr; H. P. Lopes *International Endodontic Journal.* 1999, 32, 361-369.
5. T. Liu; Y. Zhu; T. Zhang; X. Li, *Mater. Lett.*, 2010, 64, 2575-2577.
6. E. Fratini; M. G. Page, *Langmuir*, 2007, 23, 2330-2338.
7. T. Komyashi; R. N. D'Souza, *J Endod.*, 2009, 35, 284 -287.
8. R. Giorgi; M. Ambrosi, *Chem. Eur. J.* 2010, 16, 9374-9382.
9. B. D. Culliti; S. R. Stock, *Elements of X-ray diffraction*, 3ª ed., Prentice Hall, New Jersey, 2001.