

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  
Miloni, 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





---

## NOVAS ESTRATÉGIAS DE PREPARAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS ESFOLIADOS: CARACTERIZAÇÃO ESTRUTURAL E MECANISMO DE INTERCALAÇÃO

---

Fauze A. Aouada<sup>1,2\*</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>2</sup>, Elson Longo<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907, Araraquara, SP; <sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP. \* faouada@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA5

---

### Resumo

Neste trabalho foram desenvolvidas novas estratégias de preparação de nanocompósitos esfoliados baseados em amido termoplástico (ATP) e nanoargila cloisita-Na<sup>+</sup> a partir da combinação dos métodos de intercalação em solução e processamento no estado fundido. A eficiência da metodologia de preparação dos nanocompósitos foi constatada por meio de análises de difração de raios-X (DRX). Sendo que a partir dessas mesmas análises foi possível modelar um mecanismo de nanodispersão da argila cloisita-Na<sup>+</sup> em cadeias de amido termoplasticizados utilizando glicerol.

**Palavras-chave:** intercalação em solução; amido termoplástico; argila cloisita; propriedades estruturais; DRX.

### Publicações relacionadas

Fauze A. Aouada, Luiz H. C. Mattoso, Elson Longo. New strategies in the preparation of exfoliated thermoplastic starch–montmorillonite nanocomposites. *Industrial Crops and Products*, Volume 34, Issue 3, 2011, Pages 1502-1508.

---

### Introdução

Materiais poliméricos oriundos de fontes renováveis vêm recebendo crescente atenção nas últimas décadas devido principalmente a dois importantes fatores: (1) preocupações ambientais e (2) a constatação de que os recursos petrolíferos mundiais são finitos [1]. Recentemente, a preocupação mundial em relação à substituição de materiais poliméricos utilizados como *single-use* (como embalagens, sacolas comerciais e copos descartáveis) por materiais poliméricos biodegradáveis tem se tornado uma importante vertente no campo industrial [2]. Nesse sentido, as pesquisas relacionadas com o desenvolvimento e melhoramento das propriedades de nanocompósitos

biodegradáveis a base de amido termoplástico (ATP) tem se mostrado uma alternativa atrativa [3,4]. Para que o amido natural adquira a característica de ATP é necessário que ocorra a desestruturação granular do amido com a conseqüente formação de uma fase contínua e isso é conseguido através de uma combinação de energia mecânica, térmica e plastificante.

Nanocompósitos são todos os sistemas compósitos cujas interfaces estão em escala nanométrica. Pode-se considerar que nanocompósitos em geral maximizam as propriedades conjugadas de compósitos convencionais, o que tem motivado o grande interesse tecnológico recente na área. Mais especificamente, sistemas polímero-argila têm sido

extensamente investigados. Por exemplo, Park e colaboradores [5] mostraram o ganho de até 50% nos valores de propriedade mecânica através da adição da argila cloisita em filmes de ATP obtidos a partir de processamento no estado fundido. Os autores observaram também que tal ganho é dependente da dispersão da argila na matriz, onde a dispersão está relacionada com a hidrofiliabilidade e as interações entre camadas de silicato-ATP.

Este trabalho teve como objetivo principal caracterizar as propriedades estruturais nanocompósitos baseados em ATP e nanoargila cloisita- $\text{Na}^+$  a partir de uma simples e inovadora metodologia baseada na combinação de métodos utilizados em processamento de materiais.

## Materiais e métodos

Os nanocompósitos foram obtidos a partir combinação dos métodos de intercalação em solução e processamento no estado fundido utilizando um misturador interno acoplado a um reômetro de torque Haake Rheomix controlando a temperatura, velocidade de rotação dos rotores e tempo de mistura.

As propriedades estruturais foram analisadas utilizando a técnica de difração de raios-X (DRX) utilizando um difratômetro Rigaku modelo D/Max 2500 PC operando com voltagem de aceleração do tubo de emissão de 40 kV, corrente de 150 mA e radiação  $\text{Cu K}\alpha$ .

As distâncias interlamelares ou distâncias interplanares basais ( $d_{001}$ ) das amostras foram calculadas a partir dos respectivos picos de difração e empregando a lei de Bragg, Equação 1:

$$n\lambda = 2d_{001}\sin\theta \quad (1)$$

onde  $\theta$  = ângulo de incidência;  $n$  = ordem de reflexão e  $\lambda$  = comprimento de onda da radiação incidente ( $\lambda = 0,154$  nm).

## Resultados e discussão

Na Fig. 1 são mostrados os difratogramas de raios-X da argila montimorolonita cloisita- $\text{Na}^+$  e nanocompósitos a base de cloisita- $\text{Na}^+$  preparados com diferentes teores de argila (1-5%) após o método de síntese de intercalação em solução (Fig. 1a) e após a combinação dos métodos de intercalação em solução e processamento no estado fundido (Fig. 1b). Pode-se observar que nas

amostras processadas utilizando o passo adicional de processamento no estado fundido, as etapas de intercalação e esfoliação da argila na matriz de ATP se mostraram mais eficiente. Indicando que o processo de cisalhamento provocado pelo misturador intensivo Haake é um fator decisivo para a eficiência dessa metodologia.

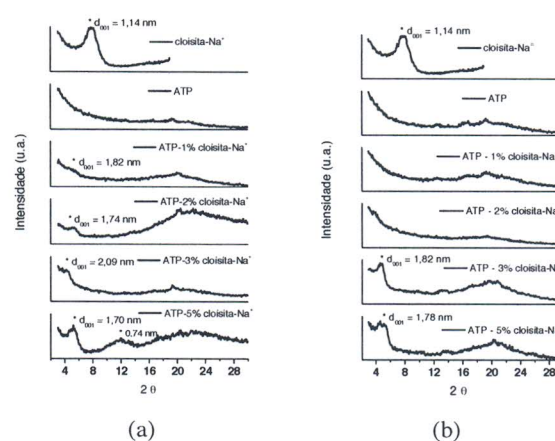


Fig. 1: Difratogramas de raios-X da argila cloisita- $\text{Na}^+$ , ATP e ATP nanocompósitos após o método de intercalação em solução (a) e após a combinação dos métodos de intercalação em solução e processamento no estado fundido (b).

O difratograma de raios-X da argila mostrou um intenso pico em  $2\theta = 7,80^\circ$  correspondendo a uma distância interlamelar  $d_{001} = 1,14$  nm. Esse resultado está coerente com os resultados apresentados na literatura [6]. Pode-se observar ainda, que os picos de difração na região de  $2\theta = 3-30^\circ$  referentes ao amido das amostras de ATP e ATP nanocompósitos são de baixa intensidade devido ao caráter amorfo do amido.

Foi observado para todos os nanocompósitos obtidos, utilizando apenas o método de intercalação em solução, picos característicos de difração da argila na região de  $2\theta = 3-12^\circ$ , Fig. 1a.

Por outro lado, não foram observados picos na região entre  $2\theta = 3-12^\circ$  para os nanocompósitos obtidos utilizando a combinação de ambos os métodos (Fig. 1b) contendo 1 ou 2 % de argila. Isso indica boa nanodispersão (intercalação) e esfoliação das plaquetas de argila, ou seja, ocorre a completa separação das plaquetas umas das outras e completa dispersão das mesmas na matriz de ATP.

Por outro lado, nos nanocompósitos contendo 3 e 5% de argila (Fig. 1b) foram observados picos de



difração em  $2\theta = 4,86^\circ$  ( $d_{001} = 1,82$  nm) e  $2\theta = 4,96^\circ$  ( $d_{001} = 1,78$  nm), respectivamente. Isto indica a intercalação das cadeias de ATP nas galerias da argila cloisita- $\text{Na}^+$ . Entretanto, nessas condições de síntese o grau de esfoliação não foi muito eficiente. Os picos de difração podem estar relacionados com a alta quantidade de argila presente nos nanocompósitos, o que pode ocasionar a formação de agregados de argila. Porém, de acordo com a baixa intensidade dos mesmos a quantidade de agregados deve ser bastante pequena.

Em adição, o deslocamento dos picos de difração desses nanocompósitos (para valores menores de  $2\theta$  e valores maiores de  $d_{001}$ ) em relação ao pico de difração da argila confirma que uma fração de argila não foi totalmente esfoliada na matriz polimérica. Esse deslocamento indica ainda, que as galerias da argila se expandiram, e que essa expansão pode estar relacionada também com a intercalação de oligômeros ou cadeias de amido com baixo peso molecular [7]. A partir dessa importante conclusão, foi proposto na Fig. 2 um possível mecanismo de intercalação de cadeias e segmentos de amido nas galerias de argila. Note o incremento da distância interlamelar  $d_{001}$  da argila após o processo de intercalação.

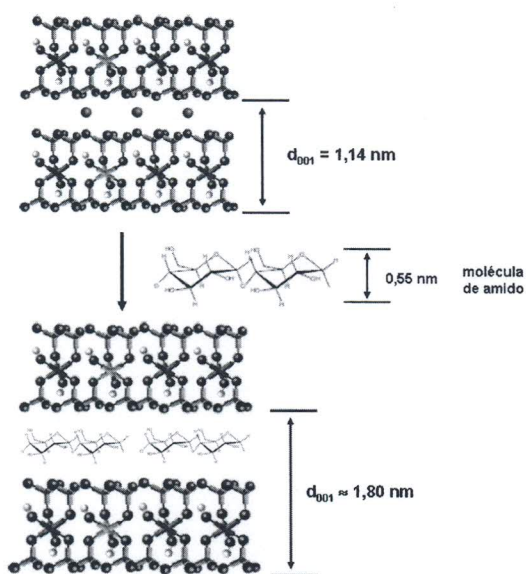


Fig. 2: Um dos possíveis mecanismos de intercalação de moléculas de amido nas galerias da argila cloisita- $\text{Na}^+$ .

## Conclusões

Foi desenvolvida uma nova metodologia de preparação de nanocompósitos de ATP e argila. A

efetividade dessa técnica foi avaliada por meio de medidas de difração de raios-X. Onde foi concluído que o grau de esfoliação da argila é altamente dependente da quantidade de argila. Dessa forma, o desenvolvimento de nanocompósitos, com grau de nanodispersão controlado, utilizando metodologias simples e reprodutivas é altamente desejável no campo industrial.

## Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCTMN, FINEP, CAPES e EMBRAPA pelo apoio financeiro.

## Referências

1. L. Yu; K. Dean; L. Li *Prog. Polym. Sci.* 2006, 31, 576.
2. Q.X. Zhang, Z.Z. Yu, X.L. Xie, K. Naito, Y. Kagawa *Polymer* 2007, 48, 7193.
3. F.A. Aouada; L.H.C. Mattoso; E. Longo *Ind. Crop. Prod.* 2011, 34, 1502.
4. D. Dogossy; T. Czigany *J. Reinf. Plast. Compos.* 2011, 30, 1819.
5. H.-M. Park; W.-K. Lee; C.-Y. Park; W.-J. Cho; C.-S. Ha *J. Mater. Sci.* 2003, 38, 909.
6. H. Van Olphen, *An introduction to Clay Colloid Chemistry: For Clay Technologists, Geologists and Soil Scientists*, Interscience Publication, New York, 1963.
7. E. Manias; H. Chen; R. Krishnamoorti; J. Genzer; E.J. Kramer; E.P. Giannelis *Macromolecules* 2000, 33, 7955.