

ISSN - 2175.8395



# Anais do VIII Workshop de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio

2014

Editores:  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Caue Ribeiro de Oliveira  
Humberto de Mello Brandão  
Marlene de Barros Coelho  
Daniel Souza Corrêa  
Maria Alice Martins

**Embrapa**

## MORFOLOGIA E PROPRIEDADES FÍSICAS DE NANOCOMPÓSITOS PECTINA – PALIGORSQUITA

Francys K. V. Moreira<sup>1,2</sup>, Alfredo R. S. Neto<sup>1,2</sup>, José M. Marconcini<sup>1</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>,  
\*Edson N. Ito<sup>3</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação (CNPDIA), São Carlos, SP. <sup>2</sup>Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP.

<sup>3</sup>Departamento de Engenharia de Materiais (DEMat), Universidade Federal do Rio Grande do Norte (UFRN), Natal, RN.

\*ito@ufrnet.br

**Classificação:** Bionanocompósitos.

### Resumo

A combinação de biomacromoléculas e cristais anisotrópicos pode gerar uma nova classe de nanocompósitos com propriedades especiais. O presente estudo reporta o efeito de reforço do argilomineral fibroso paligorsquita (PGT) em filmes biodegradáveis de pectina (PEC). Os nanocompósitos PEC/PGT foram preparados por *casting* e caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV), ensaios de tração e termogravimetria (TG/DTG). A inclusão de pequenas quantidades de PGT (0,5%) aumentou expressivamente o módulo elástico e resistência à tração dos filmes, o que foi atribuído a uma efetiva interação interfacial entre a PEC e a PGT. Concentrações de PGT (>2,5%) aumentaram também a estabilidade térmica da matriz polimérica. Os resultados demonstram o potencial da PGT como agente de reforço em filmes de pectina para embalagens biodegradáveis e outras aplicações.

**Palavras-chave:** Polímero biodegradável; Nanotecnologia; Reforçamento Mecânico; Termoestabilidade; Anisotropia.

### MORPHOLOGY AND PHYSICAL PROPERTIES OF PECTIN-NANOFIBROUS PLYGORSKITE NANOCOMPOSITES

#### Abstract

Mixtures of biomacromolecules and anisotropic crystals can generate a new class of nanocomposites with outstanding properties. This study reports the reinforcing effect of the fibrous mineral palygorskite (PGT) on biodegradable pectin (PEC) films. The PEC/PGT nanocomposites were prepared through casting and characterized by scanning electron microscopy (SEM), tensile tests, and thermogravimetric analysis (TG/DTG). The inclusion of small amounts of PGT (0.5%) remarkably increased the elastic modulus and tensile strength of the films, which was associated to an effective interfacial interaction between PEC and PGT. Higher PGT concentrations also increased thermal stability of the pectin matrix. The results demonstrated the potential of PGT as reinforcing filler for pectin films, allowing usage as biodegradable packaging and others applications.

**Keywords:** Biodegradable polymer; Nanotechnology; Mechanical reinforcement; Thermal stability; Anisotropy.

**Publicações relacionadas:** Trabalho apresentado (oral/pôster) no Workshop da rede europeia EcoBioCAP (Ecoefficient Biodegradable Composite Advanced Packaging) realizado em Lisboa, Portugal, 2013.

## 1 INTRODUÇÃO

A natureza é fonte excepcional de macromoléculas com potencial para o desenvolvimento de plásticos mais compatíveis com o meio ambiente. Assim são as pectinas (PEC), uma família de polisacarídeos complexos que estruturam a parede celular dos vegetais. PEC são polissacarídeos aniônicos, hidrossolúveis e atóxicos. Sua composição é definida em maior parte por cadeias de poli( $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)ácido D-galacturônico) (PGA) (MAXWELL et al. 2012).

As PEC possuem excelente capacidade filmogênica, logo elas podem ser utilizadas na produção de plásticos biodegradáveis para embalagens e outras aplicações. Contudo, filmes de pectina tendem a apresentar resistência mecânica e estabilidade térmica indesejáveis (GORRASI, BUGATTI & VITTO-RIA, 2012). A incorporação de reforços nanométricos em filmes de pectina pode contornar tais limitações uma vez que aumentos expressivos nas propriedades físicas são alcançados em nanocompósitos.

Nanoestruturas unidimensionais (1D) (nanotubos, nanofios etc.) vêm atraindo especial atenção devido às suas propriedades anisotrópicas e morfologias especiais. A alta razão de aspecto destas estruturas pode induzir aumentos expressivos nas propriedades físicas de um nanocompósito, devido às maiores interações que podem ser formadas com a matriz polimérica (DARDER et al. 2006).

A paligorsquita (PGT) é um silicato especial de fórmula  $Mg_5Si_8O_{20}(OH)_2(OH)_{2,4} \cdot 4H_2O$ . Ela exibe morfologia fibrosa com cristais da ordem de 20 nm em diâmetro e comprimento de vários microns (LI et al 2010). Sua estrutura cristalina consiste numa interposição de blocos de magnésio-silicato e túneis hidratados que crescem na direção axial (LI et al. 2010). Devido a sua elevada estabilidade térmica, rigidez mecânica e alta razão de aspecto, a PGT tem demonstrado ser um agente de reforço eficiente para polímeros sintéticos, tais como polietileno (LI et al. 2010) e polipropileno (CHEN et al. 2011). Todavia, estudos envolvendo a inclusão de PT em matrizes biodegradáveis são escassos, e seu efeito de reforço sobre matrizes de pectina ainda não foi investigado. Assim sendo, o objetivo deste estudo foi avaliar o efeito da inclusão de paligorsquita sobre as propriedades de filmes biodegradáveis de pectina. Os nanocompósitos foram preparados via casting e as discussões baseadas nas caracterizações mecânicas, microscópicas e térmicas destes materiais.

## 2 MATERIAIS E MÉTODOS

**Materiais:** Pectina ( $M_w = 180,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , teor de PGA de 84%) proveniente da casca de frutas cítricas foi adquirida da CPKelco LTda., Brasil. Paligorsquita foi gentilmente fornecida pela União Brasileira de Mineração S.A. (UBM, Guadalupe, PI, Brazil). Todos os experimentos foram realizados utilizando água deionizada (resistividade de  $18.2 \text{ M}\Omega\cdot\text{cm}$ ).

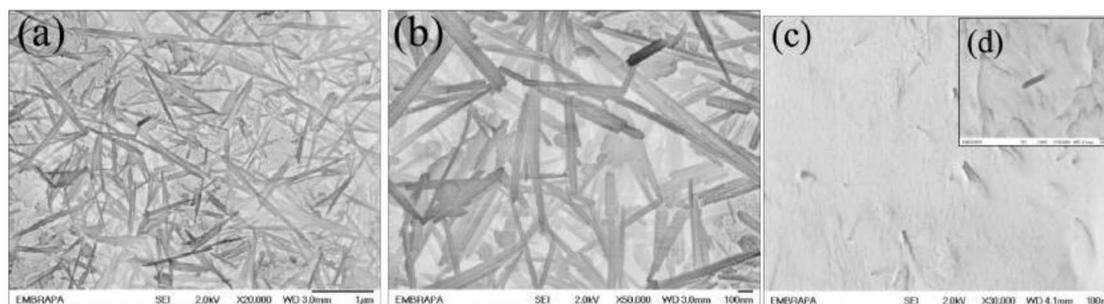
**Preparação dos nanocompósitos:** Soluções de pectina com concentração mássica de 1% foram preparadas mediante dissolução do polissacarídeo em água à 25 °C. Dispersões aquosas de PGT foram preparadas utilizando um sonicador Branson, aplicando pulsos de onda com frequência de 60 Hz durante 10 min. Então, massas precisas desta dispersão foram adicionadas à solução de pectina para formar misturas com concentração de PGT de 0,5%, 1% e 2.5% ( $m_{\text{paligorsquita}}/m_{\text{pectina}}$ ). As misturas foram espalhadas em um substrato e secadas à 40 °C por 24 h, resultando em filmes com espessura entre 60-80  $\mu\text{m}$ . Um filme de pectina puro também foi preparado e usado como controle. Todas as amostras foram armazenadas em sacos de polietileno antes das caracterizações.

**Caracterizações:** Análises microestruturais foram realizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) em um microscópio JSM-670 da Jeol equipado com um canhão de emissão de campo (FEG). As amostras foram recobertas com ouro (~5 nm) e, em seguida, imageadas pelo modo de elétrons secundários. As propriedades mecânicas foram determinadas a partir de ensaios de tração seguindo a norma ASTM D882-09. Os ensaios foram realizados em uma máquina universal de testes mecânicos EMIC DL3000 equipada com uma célula de carga de 50 kgf. A estabilidade térmica dos materiais foi avaliada por termogravimetria (TG/DTG) em um equipamento Q500 da TA Instruments. As amostras foram aquecidas de 25 °C até 600 °C a uma taxa de  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$  sob atmosfera de ar sintético com vazão de  $60 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ . Tais ensaios foram realizados com uma repetição

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

É amplamente conhecido que a PGT é um silicato natural com aspecto fibroso. Caracterizações por MEV-FEG confirmaram tal morfologia na amostra em estudo, Figura 1. É possível notar fibrilas individualizadas, como também na forma de aglomerados. O comprimento e o diâmetro destas fibrilas variaram entre 0,3  $\mu\text{m}$  – 1,7  $\mu\text{m}$  e 16 nm – 50 nm, respectivamente, estando em concordância com valores previamente reportados (LI et al. 2010).

Os filmes PEC/PGT se apresentaram macroscopicamente homogêneos. A microestrutura destes filmes é ilustrada através das micrografias da amostra contendo 1% de PGT, Figura 1c e 1d.



**Figura 1.** Micrografias de MEV-FEG para a PGT (a) 20.000 X; (b) 50.000 X; e para o nanocompósito PEC/PGT (1 %). (c) 30.000 X; (d) 100.000 X.

As fibrilas são visualizadas bem distribuídas e sem orientação na matriz de PEC, Figura 1c, indicando que uma boa desaglomeração da PGT foi promovida durante a preparação dos nanocompósitos. As micrografias revelaram ainda não existir uma região de separação na interface fibrila-matriz. Isto pode ser claramente observado em um aumento de 100.000 X, Figura 1d. No detalhe, uma fibrila com diâmetro de 20 nm aparece bem aderida à matriz de PEC. Isto se deve às interações interfaciais estabelecidas pela formação de ligações de hidrogênio entre os grupos hidroxilas (-OH) presentes nas cadeias de pectina e os grupos silanóis (Si-OH) localizados na superfície externa dos cristais de PGT.

A Tabela 1 apresenta as propriedades mecânicas para o filme de PEC puro e para os nanocompósitos contendo 0,5 – 2,5% de PGT. Os resultados mostram que a inclusão de PGT causou um efeito de reforço na matriz de PEC. O módulo elástico ( $E$ ), a resistência à tração ( $\sigma_T$ ) e a elongação na ruptura ( $\varepsilon_B$ ) aumentaram de 2303 MPa para 3131 MPa, de 31,5 MPa para 49,2 MPa, e de 1,4% para 2,1% respectivamente, com a adição de 0,5% do silicato.

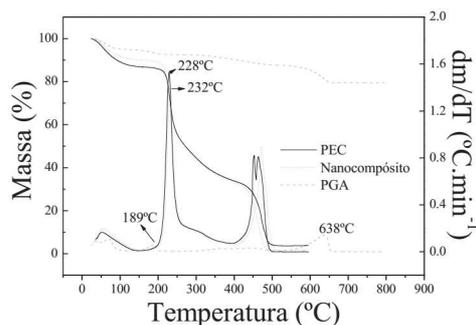
**Tabela 1.** Propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos pectina/paligorsquita

PGT (%)	$E$ (MPa)	$\sigma_T$ (MPa)	$\varepsilon_B$ (%)
0	2303 ± 271	31,5 ± 9,0	1,4 ± 0,4
0,5	3130 ± 208	49,2 ± 5,4	2,1 ± 0,4
1	3138 ± 312	47,1 ± 6,1	1,9 ± 0,3
2,5	3354 ± 141	42,0 ± 7,2	1,5 ± 0,3

Com o aumento da concentração de PGT, um ligeiro incremento nos valores de  $E$  ocorreu, enquanto  $\sigma_T$  e  $\varepsilon_B$  diminuíram. Entretanto, o nanocompósito com 2,5% de PGT ainda apresentou  $\sigma_T$  superior e valores de elongação similares ao filme puro.

Os resultados de termogravimetria são apresentados na Figura 2. As perdas de massa abaixo de 150 °C em todas as amostras correspondem à eliminação de umidade. O filme de PEC puro apresentou ainda duas etapas de perda de massa: entre 180 – 350 °C, com  $T_{m\acute{a}x} = 228^\circ\text{C}$ , relacionado à degradação das cadeias de pectina, e entre 400 – 500 °C a qual pode ser atribuída à oxidação do resíduo carbonáceo formado na etapa anterior [2]. Para a PGT duas etapas adicionais de perda de massa também podem ser observadas: entre 150 – 200 °C, com  $T_{m\acute{a}x} = 189^\circ\text{C}$ , atribuída à eliminação de moléculas de água coordenadas aos sítios ativos da PGT (íons  $\text{Mg}^{2+}$ ), e entre 580 – 650 °C, atribuída à desidroxilação estrutural da PGT (DARDER et al. 2006).

O nanocompósito contendo 2,5% de PGT apresentou um perfil térmico bastante similar ao do filme puro. Todavia, a  $T_{m\acute{a}x}$  relacionada à degradação da PEC foi ligeiramente aumentada de 228°C para 232°C. Este comportamento indica que a incorporação de paligorsquita pode melhorar a estabilidade térmica de filmes de pectina.



**Figura 2.** Curvas TG/DTG para o nanocompósito PEC/PGT contendo 2,5% de silicato e para seus componentes puros. Taxa de aquecimento de  $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ; Atmosfera dinâmica de ar sintético  $60\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ .

Em geral, nanocompósitos poliméricos apresentam maior estabilidade térmica do que o polímero puro devido a efeitos de tortuosidade provocados pela fase dispersa, o que limita a difusão de oxigênio, bem como a de gases pirolíticos, retardando a degradação do polímero. No caso dos nanocompósitos PEC/PGT, a dimensionalidade 1D dos cristais de PGT é ineficiente no aumento da tortuosidade do caminho difusional dos gases envolvidos (CHIVRAC et al. 2010). Neste caso, a maior estabilidade térmica observada para o nanocompósito pode estar relacionada à presença de água de coordenação da PGT cuja eliminação via aquecimento reduz a temperatura da matriz de pectina. Isto pode ser inferido através da Figura 2, onde é observado que tais etapas de perda de massa se sobrepõem. Futuros estudos serão realizados para confirmar esta hipótese, bem como para avaliar a concentração de PGT capaz de aumentar significativamente a estabilidade térmica de filmes de pectina.

#### 4 CONCLUSÃO

A incorporação de paligorsquita nanofibrosa é capaz de estender a faixa de propriedades mecânica e térmica de filmes biodegradáveis de pectina. Isto foi atribuído à boa dispersão das fibrilas na matriz dos nanocompósitos e à afinidade química entre o polissacarídeo e o argilomineral.

#### AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, CAPES, FINEP, Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa e FAPESP (Processo No. 2010/11584-5) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo.

#### REFERÊNCIAS

- MAXWELL, E. G.; BELSHAW, N. J.; WALDRON, K. W.; MORRIS, V. J. Pectin - An emerging new bioactive food polysaccharide. *Trends in Food Science & Technology*, v. 24, p.64-73, 2012.
- GORRASI, G.; BUGATTI, V.; VITTORIA, V. Pectins filled with LDH-antimicrobial molecules: Preparation, characterization and physical properties. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, p. 132-137, 2012.
- DARDER, M.; LÓPEZ-BLANCO, M.; ARANDA, P.; AZNAR, A. J.; BRAVO, J.; RUIZ-HITZKY, E. Microfibrillar Chitosan Sepiolite Nanocomposites. *Chemistry of Materials*, v.18,1602-1610, 2006.
- LI, W.; ADAMS, A.; WANG, J.; BLUMMICH, B.; YANG, Y. Polyethylene/palygorskite nanocomposites: Preparation by in situ polymerization and their characterization. *Polymer*, v. 51, p.4686-4697, 2010.
- CHEN, J.; CHEN, J.; ZHU, S.; CAO, Y.; LI, H. Mechanical Properties, Morphology, and Crystal Structure of Polypropylene/Chemically Modified Attapulgite Nanocomposites. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 121, 899–908, 2011.
- CHIVRAC, F.; POLLET, E.; SCHMUTZ, M.; AVÉROUS, L. Starch nano-biocomposites based on needle-like sepiolite clays. *Carbohydrate Polymers*, v. 80, p. 145–153, 2010.