

Capítulo 5

Perspectivas da instrumentação para análise e desenvolvimento de novos materiais aplicados ao agronegócio

Caue Ribeiro, Odílio Benedito Garrido Assis, Douglas de Britto, José Manoel Marconcini, Maria Alice Martins, Marcos David Ferreira, Poliana Cristina Spricigo, Daniel Souza Correa, Elaine Cristina Paris, Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Introdução

O agronegócio moderno tem sido sustentado pelo avanço de diversas áreas do conhecimento, dos quais a “Ciência de Materiais” contribui decisivamente para seu sucesso. Materiais estão disseminados em todas as atividades humanas e, na agricultura, o desenvolvimento de um novo material define um salto tecnológico de grande importância. Temos como exemplos o desenvolvimento de ligas metálicas a partir de materiais ferrosos que permitiu a produção de ferramentas de corte, essenciais para atividades como colheita, manejo, revolvimento do solo ou a elaboração de novos compostos poliméricos, de aplicabilidade na área de embalagens e conservação pós-colheita, entre muitos outros exemplos passíveis de serem citados. Além desses, a caracterização e compreensão das propriedades de materiais de origem natural permitiu avanços tanto em sua produção quanto no aproveitamento tecnológico. O principal exemplo é a madeira, material essencial para inúmeras atividades agrícolas (ASHBY, 2000).

No entanto, o salto tecnológico proporcionado pelo desenvolvimento de novos materiais é um processo em contínua expansão, podendo destacar aqueles empregados em sensores, que abrem a possibilidade do monitoramento em tempo real da qualidade de produtos agrícolas e insumos; os materiais de base polimérica para emprego em embalagens inteligentes e ativas, que podem incorporar estratégias para redução da permeação de gases, redução da atividade bactericida ou indicações visuais das propriedades

do produto embalado; os materiais de origem natural que, se adequadamente estruturados, podem atingir parâmetros de qualidade suficientes para substituir materiais convencionais, como os polímeros de origem fóssil – incorporando a biodegradabilidade a estes produtos; temos ainda materiais capazes de estabelecer fortes interações com água ou moléculas funcionais, que possibilitam construir sistemas de liberação controlada de insumos, como fertilizantes, defensivos ou fármacos (CALLISTER JR, 2007; FERRANTE, 2002). Enfim, a grande quantidade de possíveis inovações que o agronegócio tem na ciência dos materiais justifica a ênfase de pesquisa nessa área.

Deve-se, no entanto, reconhecer que esses avanços somente foram possíveis pela base de instrumentação gerada, principalmente no que diz respeito à caracterização de materiais. As técnicas de caracterização, continuamente incorporadas à medida do desenvolvimento tecnológico, são, em geral, divididas em: caracterização estrutural, na qual se investiga aspectos intrínsecos da natureza do material, e caracterização funcional, na qual se busca definir uma determinada propriedade do material. No primeiro caso, técnicas microscópicas, espectroscópicas e de difração são essenciais para se compreender a estrutura eletrônica, as interações químicas e a organização estrutural do material. No segundo caso, técnicas de análise térmica e mecânica representam bem o enfoque da caracterização. Porém, note-se que muitas vezes a caracterização estrutural induz uma propriedade final e uma aplicação – como no caso das espectroscopias, que podem determinar uma propriedade de uso final, que é a cor –, enquanto a caracterização funcional frequentemente traduz aspectos estruturais, como na inferência das propriedades termodinâmicas por análises térmicas.

Assim, este capítulo exemplifica, por meio da experiência dos trabalhos de pesquisa da Embrapa Instrumentação nos últimos 30 anos, algumas das técnicas de caracterização essenciais para o desenvolvimento de novos materiais, correlacionando-as à importância de seus resultados para aplicações no agronegócio. Exemplos das tecnologias desenvolvidas e em desenvolvimento são também levantadas, demonstrando assim a grande potencialidade da área para o agronegócio como um todo.

Técnicas de caracterização: ferramentas para o desenvolvimento tecnológico

Difração de raios X

Os materiais cristalinos apresentam, no estado sólido, uma distribuição regular de átomos no espaço. Essa distribuição define a estrutura desses cristais, de acordo com o arranjo do grupo de átomos e as distâncias interatômicas segundo um padrão repetitivo no espaço. Quando é incidido um feixe de radiação com comprimento de onda similar às distâncias interatômicas no

crystal, ocorre o fenômeno da difração. Nesse contexto, se enquadra a radiação eletromagnética na região dos raios X, dando origem ao fenômeno denominado de difração de raios X (DRX), em que é empregada uma radiação monocromática para a análise estrutural dos cristais. A difração depende da interferência construtiva entre ondas que passam através da mesma região no espaço, de modo que ocorra uma soma entre suas amplitudes, resultando em um aumento da intensidade do sinal. Dessa maneira, em sólidos com regularidade de átomos no espaço, essas ondas se reforçam mutuamente, dando origem a feixes difratados que são característicos da estrutura da amostra. Esse comportamento fornece importantes informações sobre a estrutura e composição dos materiais que se tem interesse, por meio da técnica de DRX.

A técnica de DRX consiste em incidir um feixe de raios X com ângulo de incidência θ sobre o conjunto de planos cristalinos da amostra, cuja distância interplanar é d . O fenômeno de difração ocorre se for obedecida a relação denominada de Lei de Bragg:

$$n\lambda = 2d \sin\theta \quad (1)$$

Em que, n é ordem de difração sendo igual a um número inteiro positivo (1, 2, 3, 4...), λ é o comprimento de onda dos raios X, d é a distância entre camadas adjacentes de átomos e θ é o ângulo entre o feixe incidente e os planos difratados.

Para um melhor entendimento da Lei de Bragg, pode-se consultar a Figura 1. Nela observa-se um conjunto de planos cristalográficos paralelos, de um cristal hipotético, separados por uma distância d . Se o feixe refletido e desviado apresenta um ângulo θ entre planos subsequentes, ocorre o fenômeno da difração. Quando a diferença entre seus caminhos óticos for um número inteiro de comprimentos de onda, haverá interferência construtiva e o sinal difratado será observado.

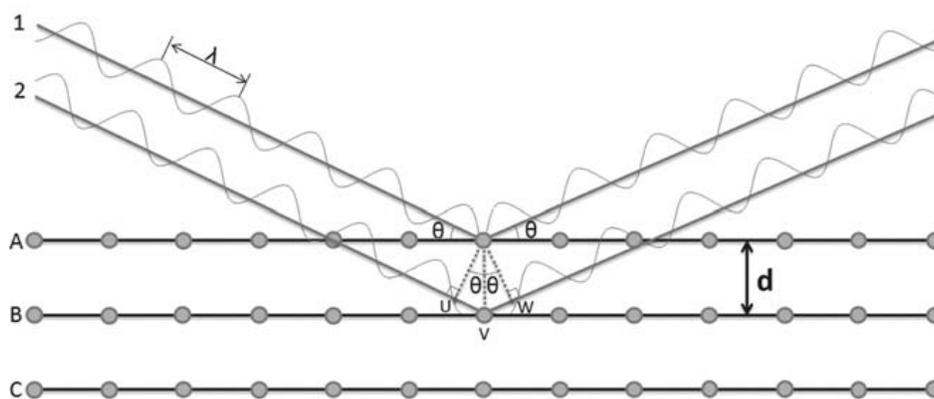


Figura 1. Representação esquemática do fenômeno da difração obedecendo a Lei de Bragg.

O método de difração de raios X é de grande importância na análise estrutural, pois fornece informações sobre a estrutura cristalina, parâmetros do retículo cristalino, tamanho dos cristalitos e orientação dos cristais, entre outros, e pode ser empregada para a caracterização de materiais em diferentes áreas que envolvem o agronegócio, tais como: ambiental, liberação controlada de fármacos e agroquímicos, biocombustíveis e análise de solos. Na área ambiental, em processos que envolvem a descontaminação de poluentes orgânicos em água pela aplicação da fotocatalise heterogênea, é imprescindível conhecer a estrutura correta dos fotocatalisadores estudados, uma vez que as propriedades do semicondutor que está sendo avaliado constituem função direta dessa estrutura. Essa situação pode ser exemplificada no trabalho realizado por Soares et al. (2011), em que foram avaliadas nanopartículas de TiO_2 dopadas com nitrogênio (N) pelo método de síntese dos precursores poliméricos modificado como fotocatalisadores ambientais. Por intermédio dos difratogramas de DRX, os autores observaram a formação predominante da fase TiO_2 anatásio (que é a de maior interesse para esse processo de catálise), sendo que não foi verificada nenhuma evidência do favorecimento de nitretos de titânio pelo processo de dopagem. Para a amostra pura e com porcentagens inferiores de N, verificou-se que há um favorecimento do polimorfo rutilo do TiO_2 . Porém, à medida que o teor de N foi aumentado, o polimorfo rutilo do TiO_2 foi inibido, indicando um favorecimento do polimorfo anatásio associado ao efeito dopagem.

Outra aplicação da DRX para a caracterização de nanopartículas de fotocatalisadores pode ser observada no trabalho de Lopes et al. (2014) para a avaliação de nanopartículas de Nb_2O_5 , sintetizado por intermédio do método hidrotermal. Os autores observaram que a evolução dos difratogramas das amostras em função da temperatura de tratamento hidrotérmico sugere a formação do Nb_2O_5 de interesse, e que o aumento da temperatura de síntese proporcionou um aumento da cristalinidade desse material. De acordo com os valores dos tamanhos dos cristalitos obtidos a partir dos difratogramas, verificou-se que a melhora da cristalização proporcionou um crescimento do tamanho médio dos cristalitos de aproximadamente 12,6 nm para 25,3 nm, quando a temperatura de hidrotermalização foi aumentada de 100 °C para 175 °C.

A DRX pode ser utilizada, também, como avaliação dos catalisadores empregados para a produção de biodiesel a partir de óleos vegetais. Do Nascimento et al. (2012) avaliaram a conversão de óleo de milho a biodiesel, empregando diferentes nanopartículas de óxidos como catalisadores. Essas nanopartículas foram sintetizadas por via úmida, utilizando o método dos precursores poliméricos e, a fim de confirmar a formação de fases e, consequentemente, a pureza das nanopartículas obtidas, realizou-se a DRX desses materiais. Por intermédio dos difratogramas obtidos, os autores confirmaram

a presença de estruturas monofásicas para as nanopartículas de SnO_2 e ZnO . Para o TiO_2 , verificou-se a presença predominante da estrutura anatásio e uma pequena presença do polimorfo rutilo. Para a fase peroviskita CaTiO_3 , foi possível verificar que houve uma pequena contaminação com CaCO_3 , que resultou da reação direta com o ambiente. Entre todos estes materiais, o catalisador que apresentou melhor conversão a biodiesel foi o ZnO , com uma taxa de 89,5%.

Ainda na área de biocombustíveis, destacam-se os estudos envolvendo a produção de enzimas celulases, que são catalisadores para a produção de etanol lignocelulósico. Nesse contexto, Rodriguez-Zuniga et al. (2013) avaliaram a cristalinidade para a celulose proveniente de diferentes pré-tratamentos do bagaço de cana, empregado como substrato para a produção da enzima celulase sob fermentação no estado sólido. Para isso, os autores obtiveram índice de cristalinidade, a partir das áreas sob os picos dos difratogramas da fase cristalina e amorfa da celulose. Para todas as condições de pré-tratamento do bagaço de cana, houve um aumento na cristalinidade, variando de 58% do bagaço *in natura* até 73% para o tratamento mais severo em meio ácido/alcalino. Os autores atribuíram essas mudanças pela remoção dos teores de lignina e hemicelulose (fase amorfa) eliminados após o pré-tratamento. Uma vez que a cristalinidade influencia diretamente no acesso à celulose pelos agentes produtores de enzimas celulase, essa é uma informação de extrema importância para a aplicabilidade do trabalho.

Áreas de atuação na liberação lenta e ou controlada de fármacos e agroquímicos, também podem utilizar a difração e raios X como ferramenta para a avaliação dos materiais de interesse. Oliveira et al. (2013) obtiveram nanofibras de poli (ácido láctico), PLA, para a liberação controlada de progesterona em gado e avaliaram a cristalinidade do material, uma vez que essa informação apresenta forte influência na velocidade de liberação da substância ativa. Dessa maneira, a fim de caracterizar a cristalinidade das nanofibras de PLA, foram obtidos tamanhos de cristalito a partir dos difratogramas. Os autores verificaram por esses resultados que o aumento da concentração de progesterona proporcionou um aumento do tamanho de cristalito, ou seja, houve um favorecimento da cristalinidade das nanofibras de PLA.

A DRX também é uma técnica de destaque na liberação controlada de agroquímicos, cuja aplicação pode ser visualizada no trabalho de Bortolin et al. (2013) que avaliou a liberação lenta e controlada de ureia por intermédio do efeito sinérgico do nanocompósito hidrogel constituído por poliacrilamida/metilcelulose/montmorillonita cálcica. Os autores observaram pela análise de DRX de nanocompósitos hidrolisados que os picos característicos das argilas (materiais cristalinos) não aparecem na região de 2θ de 3° a 10° . Esse fato foi um indicativo de que houve dispersão e esfoliação das lamelas

de argila na matriz de hidrogel. Essa informação é de grande utilidade para a aplicação desse nanocompósito, uma vez que uma distribuição homogênea da argila na matriz polimérica influencia diretamente na capacidade de adsorção da água e no tempo de adsorção/dessorção do fertilizante ureia, que foi o agroquímico de interesse nesse trabalho.

Uma ferramenta matemática adicional à difração de raios X é o refinamento pelo método de Rietveld, que foi proposto em 1969 pelo físico H. M. Rietveld (RIETVELD, 1969). O refinamento pelo método de Rietveld é baseado na convergência dos dados experimentais com os calculados, empregando o método dos mínimos quadrados. Por esse método, é possível realizar a determinação de estruturas e a quantificação de fases cristalinas, que no agronegócio podem ser empregadas em diversas áreas, tais como, na análise de solos. Um exemplo da aplicação do método de Rietveld pode ser observada no trabalho de Alves et al. (2008) que determinaram as porcentagens dos minérios gibbsita e caulinita por refinamento, empregando esse método. Neste trabalho, foram coletadas amostras de solos de diferentes cidades do estado de São Paulo, Brasil, e pela análise da determinação de fases pelos difratogramas obtidos foi possível observar a mistura das fases caulinita, gibbsita e dióxido de titânio. Os autores verificaram que os teores de gibbsita e caulinita determinados pelo método de Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, sugerindo uma possibilidade do emprego do método para quantificação mineralógica nos casos em que o método de alocação não possa ser empregado. Esse resultado apresenta informações importantes para o agronegócio, pois com a determinação das porcentagens de minérios que constituem a fração de argila dos Latossolos, pode-se aprimorar o seu potencial para o uso e manejo.

Dessa maneira, verifica-se que a DRX pode ser empregada em diferentes áreas do agronegócio, favorecendo a determinação de estruturas e fases cristalinas dos materiais, de modo a fornecer uma gama de informações por intermédio de uma técnica não destrutiva.

Espectroscopia na região do ultravioleta-visível

A espectroscopia óptica UV-Vis refere-se ao estudo da absorção e interação da radiação eletromagnética com a matéria na região tipicamente entre 200 nm e 800 nm e permite fazer inferências sobre as transições eletrônicas das espécies absorvedoras. O espectro eletromagnético pode ser dividido nas regiões de raios gama, raios X, raios ultravioletas, luz visível, luz

infravermelho, micro-ondas e ondas de rádio. Observa-se que a região UV-Vis é uma pequena região do espectro da radiação eletromagnética, mas que pode fornecer informações de grande importância na área de caracterização de materiais (PAIVA et al., 2009).

Espectrofotômetros são equipamentos que medem as propriedades ópticas dos materiais na região UV-Vis. A Figura 2 mostra os principais componentes de um espectrofotômetro UV-Vis. Um feixe de luz na região UV-Vis produzido por uma fonte do tipo lâmpada de hidrogênio deutério ou halógena incide sobre uma grade de difração (ou prisma), a qual separa as componentes espectrais de acordo com o ângulo de incidência na grade. Esse feixe monocromático é dividido em dois feixes de mesma intensidade ao incidir sobre um divisor de feixes. Um dos feixes incide sobre a amostra referência (material de absorção conhecida) e o outro feixe incide sobre a amostra em estudo. Na sequência, ambos os feixes são focalizados por lentes sobre dois fotodetectores, que medem a intensidade de luz de maneira independente, e que podem, então, ser quantificadas e comparadas (HOLLAS, 2007).

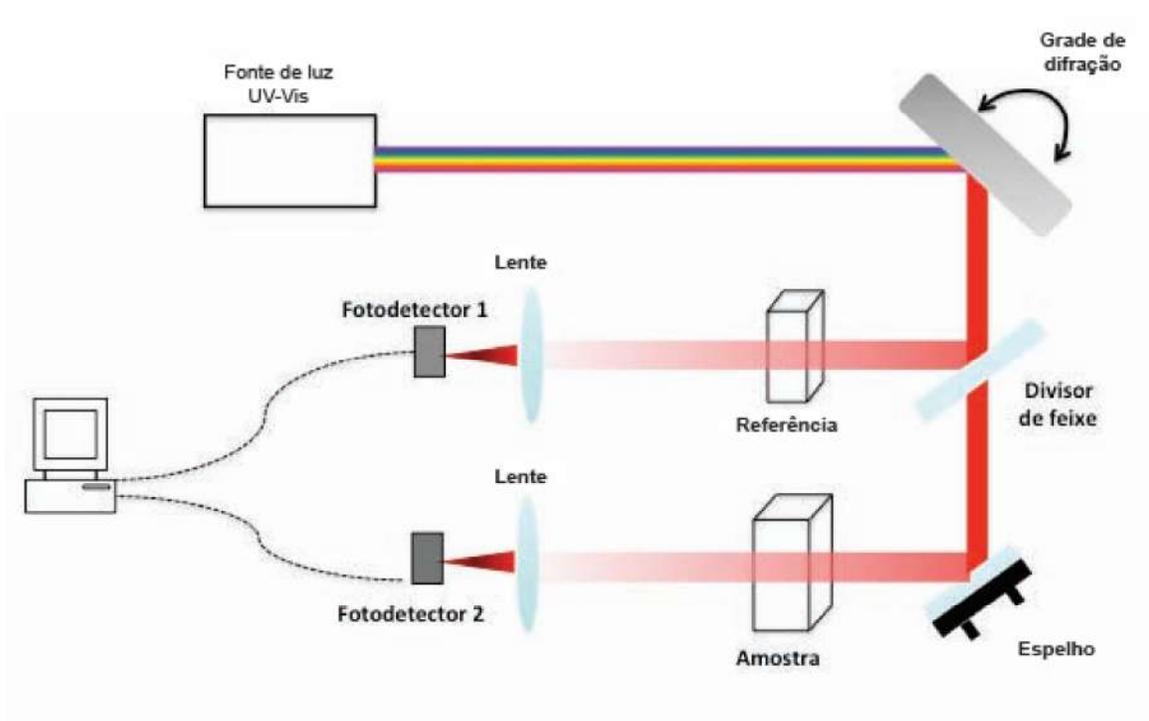


Figura 2. Diagrama representativo de um espectrofotômetro UV-Vis ilustrando seus principais componentes.

Matematicamente, pode-se relacionar a quantidade de luz absorvida por um meio material com suas propriedades através da Lei de Beer-Lambert (ATKINS; DE PAULA, 2008). Considerando a Figura 3, na qual um feixe de luz de intensidade inicial I_0 atravessa uma amostra de comprimento L , e deixa a

sua superfície com uma intensidade atenuada I_s , já que parte é luz absorvida no processo.

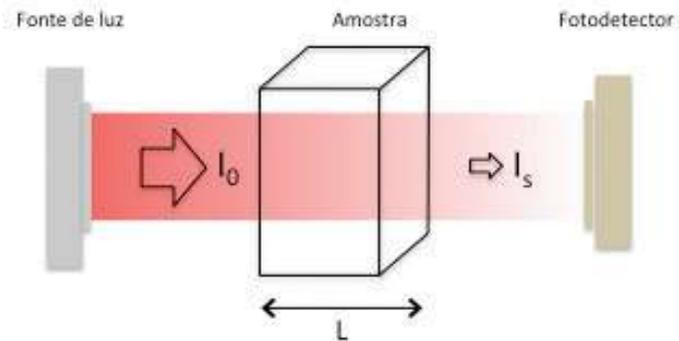


Figura 3. Ilustração do fenômeno de absorção de luz por uma amostra absorvedora de comprimento L . Nesse caso, a luz incidente I_0 tem sua intensidade reduzida para I_s ao deixar a amostra, devido à absorção da luz no meio.

Desconsiderando efeitos de reflexão e espalhamento de luz (para efeitos de simplificação), a relação entre a intensidade de entrada e de saída, para um dado comprimento de onda específico, pode ser descrita por:

$$I_s = I_0 \exp(-\sigma c l) \quad (2)$$

sendo:

c = concentração de moléculas por unidade de volume (cm^{-3})

L = caminho óptico da luz no meio (cm)

σ = seção de choque de absorção (cm^2). Essa propriedade é característica de cada tipo de material, sendo independente da concentração e apresenta valores típicos de 10^{-16} cm^2 .

A transmitância de luz pode ser definida como a razão entre os valores de intensidade de saída e de entrada da amostra, de acordo com a Equação 2. Meios mais absorvedores tendem a transmitir menos luz e a terem aspecto mais opaco.

$$T = I_s / I_0 \quad (3)$$

A absorbância (A) de uma amostra está relacionada com a transmitância (T) pela Equação 4:

$$A = -\log_{10} T \quad (4)$$

A lei de Berr-Lambert também pode ser descrita em termos do coeficiente de extinção molar, de acordo com:

$$A = \epsilon \cdot C \cdot l \quad (5)$$

sendo:

A = absorvância

C = concentração molar (número de mols por unidade de volume)

ϵ = coeficiente de extinção molar ($L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$). Valores típicos de ϵ são da ordem de $40.000 L \cdot cm^{-1} \cdot mol^{-1}$.

Quanto maior o número de moléculas ou átomos absorvedores de uma dada frequência de luz, expresso pela concentração c da solução, maior a quantidade de luz absorvida. O mesmo raciocínio é válido para a capacidade individual de cada molécula de absorver luz, a qual é dada por sua seção de choque de absorção σ . A seção de choque pode ser comparada à área superficial da molécula/átomo capaz de absorver luz. Um maior caminho óptico implica também em uma maior absorção de luz através de medidas das intensidades I_0 e I_s , e conhecendo a concentração da amostra e o caminho óptico, pode-se determinar a seção de choque de absorção ou coeficiente de extinção das amostras utilizando um espectrofotômetro como o mostrado na Figura 2.

A espectroscopia UV-Vis é usualmente empregada em análises químicas de materiais sólidos e líquidos, podendo também ser empregada para gases. A técnica tem sido empregada especialmente na identificação de bandas de absorção de materiais, determinação quantitativa de analitos e identificação de grupos funcionais. Essa técnica também é apropriada para o estudo e a caracterização de metais de transição, de soluções de nanopartículas metálicas e inorgânicas, *quantum dots*, de polímeros conjugados, de moléculas orgânicas e, principalmente, na quantificação da concentração de microrganismos em suspensão em meio líquido, tratando-se assim de uma ferramenta imprescindível, juntamente com outras técnicas espectroscópicas na caracterização de diferentes tipos de materiais.

Deve-se ter cautela na correlação de espectroscopias (principalmente no visível) ao fenômeno da cor. A palavra cor é comumente relacionada a três sentidos diferentes. A química a emprega como termo genérico ligado a corantes, pigmentos e materiais similares. A física a utiliza para referir-se a determinados fenômenos no campo da ótica. Fisiologistas e psicólogos interessam-se em entender a natureza do processo visual e a usam para denotar sensações da consciência de um observador humano (BYRNE; HILBERT, 1997). Cor pode ser definida como a propriedade dos corpos em absorver e refletir luz, e tem como atributos principais o matiz, a luminosidade e a saturação. É o aspecto gerado pelas percepções do órgão visual em radiação eletromagnética visível de comprimento de onda entre $\sim 380-400$ nm a $740-750$ nm,

determinado basicamente pela fonte de luz e a superfície refletora. A percepção humana sobre as cores as tornam de caráter altamente subjetivo e pessoal, fazendo que a sensação da cor seja única após complexas operações de recebimento registrado pela retina e processamento de estímulos recebidos pelo cérebro (CAMARGOS; GONÇALEZ, 2001).

Além da vasta variabilidade de percepções humanas sobre as cores, o acelerado desenvolvimento tecnológico disponibiliza avanços sobre a manufatura de materiais e suas colorações. Se há algumas décadas a gama de cores disponíveis para as indústrias não era tão extensa, hoje são necessários meios de diferenciar colorações muito semelhantes de forma prática e eficiente em busca de padronização. Diversos segmentos industriais como têxtil, plástico, tintas, couro, papel, revestimentos e alimentos se beneficiam do controle de cores em seus processos. No setor têxtil, a coloração das fibras exerce papel de extrema relevância para a aceitação do consumidor. Os corantes que conferem coloração à fibra devem apresentar alta afinidade, uniformidade na coloração e resistência aos agentes desencadeadores do desbotamento (GUARATINI; ZANONI, 2000).

As mensurações da coloração de materiais como metais, polímeros, cerâmicas, compósitos e materiais biológicos devem ocorrer preferencialmente por meio de medidas objetivas. A eliminação do caráter subjetivo possibilita a padronização das medições evitando variáveis relacionadas a interpretação humana e àquelas relacionadas com o ambiente. Medições objetivas são preconizadas devido a sua replicabilidade entre pesquisadores, indústria e consumidores (FRANCIS, 1995). Espectrofotômetros e colorímetros são dois tipos comuns de equipamentos apropriados para descrever numericamente elementos da composição de uma cor em superfícies. O espectrofotômetro de refletância fornece a curva de distribuição de refletância da amostra, em cada comprimento de onda da faixa de medição do instrumento, enquanto o colorímetro separa as componentes RGB da luz, funcionando de forma análoga ao sistema visual humano. Espectrofotômetros e colorímetros, são capazes de fornecer coordenadas colorimétricas ($L^*a^*b^*$) no padrão Cielab, sob iluminantes e observador padronizados (LOPES, 2009).

A avaliação de cores para análises na agricultura é versátil e, por isso, adotada nos mais diversos segmentos. Os métodos colorimétricos são utilizados em todos os setores da cadeia produtiva da agricultura. Em solos, a colorimetria é ferramenta auxiliar para classificação. Atributos de solos apresentaram boas correlações com os componentes da cor obtidos por colorimetria, mostrando ser essa uma técnica eficiente e promissora para obter informações de maneira simples e de baixo custo (BOTELHO et al., 2006). No processo de seleção de novas espécies vegetais, a coloração é utilizada no estudo de correlações entre características de interesses agrônômicos. Sendo um dos atributos mais valorizados pelo consumidor, a coloração de polpa

e casca são parâmetros de inclusão e de exclusão de plantas (RIBEIRO et al., 2008). Em feijões, por exemplo, a coloração do tegumento mostrou alta precisão experimental na diferenciação de genótipos, sugerindo a utilização da colorimetria nos programas de melhoramento. Em frutas, a seleção baseada na coloração já plenamente utilizada, por exemplo, em pêssegos (SILVA et al., 2013).

A colorimetria também tem sido utilizada no desenvolvimento e caracterização de coberturas comestíveis e embalagens com o objetivo de evidenciar o grau de maturação do produto, ou de alterações organolépticas decorrente de tratamentos de conservação. Foi empregada, por exemplo, em filmes comestíveis a base de proteínas (SOBRAL, 2000) e base de carnaúba em caquis (SILVA et al., 2011). Em coberturas comestíveis à base de quitosana em maçãs, intactas e minimamente processadas, é corrente o emprego da colorimetria para estabelecer parâmetros de comparação como o índice de escurecimento ou alteração de cor da casca e da polpa no decorrer do armazenamento (PILON et al., 2013).

A colorimetria também apresenta viabilidade na classificação da qualidade de madeiras por propriedades mecânicas e físicas similares (STANGERLIN et al., 2013). A influência dos componentes químicos na cor da madeira de diferentes clones de eucaliptos foi aferida e constatado que polifenóis são elementos que apresentam correlações mais marcantes com os parâmetros colorimétricos influenciando a cor das madeiras estudadas (MOYA; MARÍN, 2011).

Análise térmica

A análise térmica pode ser definida como um conjunto de técnicas que permite acompanhar e quantificar as alterações de uma propriedade física ou química de uma substância ou material em função da temperatura ou do tempo, enquanto a substância é submetida a uma programação controlada de temperatura (MOTHÉ; AZEVEDO, 2009). Dessa forma, três critérios devem ser satisfeitos para que uma técnica térmica seja considerada termoanalítica: 1) uma propriedade física deve ser medida; 2) a medida deve ser expressa direta ou indiretamente em função da temperatura; 3) a medida deve ser executada sob um programa controlado de temperatura (MATOS; MACHADO, 2003). Em um sistema de termoanálise, a amostra é acondicionada em um ambiente no qual é possível se observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Esse sinal é ampliado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador.

A análise térmica de materiais tem aplicações em diversas áreas da ciência e tecnologia, como alimentícia, cerâmica, catálise, engenharia civil,

farmacêutica, petroquímica, reciclagem, de materiais como polímeros, vidros, etc. Os estudos desenvolvidos nessas áreas em geral estão focados na avaliação da decomposição térmica, determinação de umidade, voláteis, teor de resíduos e cinzas, oxidação térmica, cinética de reação de cura e cristalização, diagrama de fases, determinação de calor específico e transição vítrea, temperatura de fusão, tempo de armazenamento (*shelf-life*), dentre outros. É largamente utilizada para caracterização da degradação, perfil de resistência ou estabilidade térmica de materiais, uma vez que quando exposto a uma certa temperatura os materiais podem, algumas vezes, alterar a estrutura química e por consequência suas propriedades físicas, mecânicas e desempenho. Essa grande versatilidade das técnicas termoanalíticas está relacionada ao fato de necessitar de pequenas quantidades de amostras para os ensaios, além de apresentar uma variedade de resultados em um único gráfico e não exigir preparo elaborado da amostra. É, entretanto, uma técnica destrutiva.

No agronegócio, as principais técnicas utilizadas são a Termogravimetria (TG)/Termogravimetria derivada (DTG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). A termogravimetria baseia-se no estudo da variação de massa de uma amostra, resultante de uma transformação física (sublimação, evaporação, condensação) ou química (degradação, decomposição, oxidação) em função do tempo a uma temperatura constante (modo isotérmico), ou da temperatura (varredura de temperatura), ou seja, pode ser definida como um processo contínuo que mede a variação de massa (perda ou ganho) de uma substância ou material como uma função da temperatura e/ou tempo. A amostra pode ser aquecida ou resfriada, a uma velocidade selecionada, ou pode ser mantida a uma temperatura fixa. O modo mais comum de operação na análise, por exemplo, de sistemas poliméricos é o programa de aquecimento, a uma taxa na faixa de 5° a 10° $^{\circ}\text{C}.\text{min}^{-1}$. Essa técnica possibilita conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, decomposição, etc. (LUCAS et al., 2001).

A atmosfera que envolve a amostra durante a análise pode ser controlada, usando atmosferas oxidativa (ar ou oxigênio), inerte (nitrogênio), corrosiva (óxido de enxofre) ou a pressão reduzida (vácuo). A realização da análise em atmosferas diferentes é muito importante, pois simula as reais condições que o material será utilizado. Entre as aplicações da termogravimetria, podem ser citadas: a determinação da temperatura de decomposição térmica; pirólise de diversas substâncias; determinação de umidade, teor de voláteis e de cinzas; estudos de degradação e higroscopicidade; oxidação térmica degradativa de substâncias poliméricas; estudo cinético de reações;

e curvas de adsorção e dessorção.

Essa técnica pode ser usada em três diferentes modos: isotérmico, quando a variação de massa da amostra é registrada em função do tempo a uma temperatura constante. No modo semi-isotérmico, a amostra é aquecida a uma massa constante a cada série de aumento da temperatura. E no modo dinâmico ou convencional, a mais utilizada, a amostra é aquecida em uma atmosfera na qual a variação de temperatura está programada em uma razão de aquecimento linear. É uma técnica quantitativa, na qual variações de massa podem ser determinadas de modo preciso. Entretanto, faixas de temperatura em que tais variações ocorrem são qualitativas e dependem das características da amostra e do equipamento que podem afetar a natureza, precisão e acurácia dos resultados experimentais.

A calorimetria diferencial de varredura (DSC) é outra técnica muito empregada para estudos e caracterização de materiais no agronegócio. Nessa técnica, quando uma substância sofre uma mudança física ou química, observa-se uma variação correspondente na entalpia. Se o processo for promovido por uma variação controlada de temperatura, isso constitui a base das técnicas conhecidas como calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise térmica diferencial (DTA). Na primeira, é medida a variação da entalpia entre o material em estudo, e uma amostra inerte é usada como referência ou padrão, e na segunda a variação em função da temperatura é detectada pela medida da diferença de temperatura. Nas duas técnicas, como na TG, a análise pode ser realizada com uma rotina de aquecimento ou resfriamento, ou a temperatura constante com velocidade de variação de temperatura programável, geralmente na faixa de 5 a 20 °C/min, sendo a calorimetria exploratória diferencial uma técnica derivada da DTA.

Na calorimetria diferencial de varredura (DSC), três tipos de transformações podem ser detectados: transformações endotérmicas, correspondendo ao aumento de entalpia, ou à diminuição que correspondem às transformações exotérmicas, e as transições de segunda ordem, quando a uma mudança na linha de base. Exemplos de aplicações gerais dessa técnica são a determinação das temperaturas de transição em polímeros (temperatura de transição vítrea (T_g), temperatura de cristalização, temperatura de fusão); calor específico (C_p), calor de fusão; reações de decomposição; cinética e calor de reação; entre outras propriedades.

Assim como na TG, a técnica de DSC também tem dois tipos de análises: isotérmico e dinâmico. No modo dinâmico, as razões de aquecimento ou resfriamento da amostra podem ser de 0,1 °C.min⁻¹ até 320 °C.min⁻¹ ou maiores. As vantagens na utilização da DSC são: tempo de análise curto, fácil preparo da amostra, pode ser aplicado para líquidos e sólidos, larga faixa de temperatura, medidas quantitativas. Como desvantagens têm-se: a redução da sensibilidade quando a linha de base apresenta inclinação ou curvatura,

a necessidade de elevar razões de aquecimento para aumentar a sensibilidade levando à redução da resolução e a complexidade de interpretação de algumas transições observadas.

A análise térmica tem sido utilizada para determinar os teores dos minerais que constituem a fração argila dos Latossolos, visando contribuir para o aprimoramento de seu uso e manejo. Alves et al. (2008) determinaram teores de caulinita e gibbsita da fração argila desferrificada de Latossolos por calorimetria exploratória diferencial (DSC) e pela aplicação do método de Rietveld a dados de difratometria de raios X (DRX), comparados com seus respectivos teores calculados pelo método da alocação. Tendo observado que, possivelmente, diferenças cristalográficas entre a caulinita e a gibbsita utilizadas na calibração da DSC e suas respectivas contrapartidas encontradas nas amostras analisadas tenham contribuído para a menor exatidão dos teores de caulinita e de gibbsita determinados pelo referido método térmico. Os teores de gibbsita das argilas desferrificadas quantificados com a abordagem DRX-Rietveld foram praticamente idênticos aos calculados por alocação, ao passo que os de caulinita foram similares aos respectivos teores determinados com o método de Rietveld.

As análises térmicas são fundamentais no desenvolvimento e na caracterização de materiais biopoliméricos para empregos em embalagens e em estudos de liberação controlada de fármacos, como os conduzidos por Oliveira et al. (2013), que utilizaram a técnica de DSC para determinar a temperatura e calor de fusão, temperatura de transição vítrea, calor de fusão e membranas de nanoestruturadas de poli-ácido láctico (PLA) e membranas de PLA/progesterona.

Análise mecânica

O desempenho e o comportamento mecânico são determinantes para qualquer projeto que envolva um material. Falhas mecânicas são uma das razões mais frequentes de inúmeros problemas, gerando prejuízos financeiros e materiais, levando a substituição de peças e, em alguns casos, acidentes e risco de morte (AGARWAL; BROUTMAN, 2002). Ensaio mecânicos de materiais são importantes na caracterização de materiais, pois determinam os limites de resistência mecânica de um material frente a uma solicitação mecânica e/ou deformação. Seus resultados são utilizados para dimensionar peças e estruturas de projetos de engenharia em geral, avaliação comparativa de formulações de materiais e na comparação de desempenho entre diferentes tipos e classes de materiais (SOUZA, 1982).

Nos estudos de formulações de materiais, uma das bases da ciência e da engenharia de materiais é a correlação entre estrutura-processamento-propriedade, em que a estrutura inicial do material, após o processamento,

alcança uma morfologia final que resulta em suas propriedades mecânicas. Portanto, quando se medem as propriedades mecânicas, está se observando a influência do histórico do material desde sua formulação até o momento do ensaio, englobando as etapas de processamento e preparo de amostras. A correlação entre estrutura-processamento-propriedade é realizada com ensaios que verifiquem as mudanças estruturais e morfologia do material bem como propriedades macroscópicas, como as propriedades mecânicas.

Quando se aplicam forças em um corpo material, este pode reagir à aplicação da força mantendo-se no mesmo lugar, mudando sua posição, como nos movimentos de translação e rotação, bem como deformando em relação ao formato original do material (BEER; JOHNSTON, 2008). A área de ensaios mecânicos estuda a relação entre a aplicação de forças em um material e as deformações provocadas nele devido às forças aplicadas. Tensões mecânicas são definidas como a força exercida em um material por unidade de área em que a força foi aplicada. Elas são denominadas de tensões de cisalhamento, quando o sentido de aplicação da força é paralelo à área de atuação da força. São denominadas tensões normais quando o sentido de aplicação da força é normal à área de aplicação da força. As tensões normais podem ser de tração, quando os átomos se afastam no sentido de aplicação da força, ou de compressão, quando os átomos aproximam-se no sentido de aplicação da força. Os esforços de flexão geram simultaneamente em um material tanto tensões normais de tração quanto de compressão.

A resistência mecânica de um material é dada pela máxima tensão que o material suporta em um modo de aplicação da tensão no corpo de prova ensaiado. Os ensaios mecânicos, sob este prisma, são na maioria destrutivos, pois se necessita quebrar o material para se medir a resistência mecânica máxima do material. Outras propriedades são importantes em ensaios mecânicos, como o módulo elástico do material, que é dado pela relação entre a tensão e a deformação medidas na região de baixas deformações durante o ensaio mecânico. Essa propriedade fornece a rigidez do material, sendo que quanto maior o módulo elástico, maior a rigidez do material. A deformação na ruptura de um material também é outra variável importante, bem como a resistência ao impacto do material. A resiliência (energia recuperável na fase elástica do material) e a tenacidade (energia total para se romper o material) também são propriedades mecânicas importantes. Independente do tipo de material (cerâmica, metal, polímero ou compósito), a comparação de propriedades mecânicas é fundamental quando se quer projetar uma peça ou substituir o material do qual a peça é feita em um processo de seleção de materiais.

Uma das variáveis mais importantes é a velocidade de aplicação de tensões ou a velocidade de deformação imposta ao material, implicando em tempos maiores ou menores de ensaio. Podem-se classificar ensaios

mecânicos como: de curtíssima duração, como nos ensaios de impacto e os ensaios balísticos, com tempo de aplicação de forças inferiores a um segundo; de curta duração, como os ensaios de tração, compressão e flexão, com duração de segundos a minutos; os de longa duração também são importantes, em que o tempo torna-se uma variável determinante como nos ensaios de fluência, em que se mede a deformação de um corpo de prova em função do tempo de ensaio; ou os ensaios de relaxação de tensões, em que as tensões de materiais poliméricos, por exemplo, são medidas em função do tempo de ensaio. A temperatura do ensaio é uma variável importante também, pois há fenômenos difusionais e de mudança de morfologia que podem ocorrer nos materiais, implicando mudança de propriedade mecânica. Ressaltam-se como exemplos os ensaios de transição frágil-dúctil dos materiais, em que se mede a resistência ao impacto em função da temperatura. Em geral abaixo da temperatura de transição frágil-dúctil, os materiais tendem a se comportarem como frágeis e, acima dessa como dúcteis, absorvendo mais a energia do impacto. Ensaio de fluência em alta temperatura também são importantes, principalmente em metais e cerâmicas refratárias, que precisam ter um bom desempenho mecânico em altas temperaturas, como em processos de siderurgia, laminação a quente e fundição.

Entre as áreas do agronegócio em que a avaliação de propriedades mecânicas é fundamental na etapa de desenvolvimento estão os materiais compósitos. Esses são formados pela combinação racional de dois ou mais materiais de classes diferentes (metais, cerâmicos ou polímeros), diferindo em composição química e/ou forma, e que sejam essencialmente insolúveis entre si. De forma geral, são materiais heterofásicos, sempre havendo uma fase matriz, que é a fase contínua, e a(s) fase(s) dispersa(s) na matriz. O surgimento dos materiais compósitos originou-se da necessidade humana de aliar o desempenho de um material com as características de outro material, ocorrendo quando o desempenho e/ou o custo final não são alcançados com o uso de apenas um dos materiais. Exemplos do cotidiano são o concreto (compósitos de cimento, areia e brita), o poliéster insaturado com fibra de vidro, pneus (compósito de borracha, fios metálicos, fios poliméricos, cargas e aditivos cerâmicos), polímeros com fibras vegetais, entre outros. Em geral, procura-se um aumento de desempenho mecânico, como, por exemplo, o aumento da resistência à tração ou do módulo elástico do material compósito em comparação ao material puro. Já os nanocompósitos são definidos como materiais compósitos em que pelo menos uma das fases, em geral a fase reforço, é composta por nanomateriais, isto é, materiais que apresentem pelo menos uma dimensão – diâmetro, largura, espessura – de tamanho nanométrico (na faixa de 1 nm a 100 nm), podendo ser na forma de nanopartículas, nanofios, ou nanoplacas, por exemplo (DURAN et al., 2006).

A comparação de resultados experimentais de propriedades mecânicas com modelos teóricos de propriedades de materiais compósitos fornece uma referência para se observar se ocorreu o que é denominado na literatura de “efeito nano”, que ocorre quando há um grande aumento de propriedades mecânicas com uma pequena adição de nanoestruturas como fase reforço em um material compósito (MOREIRA et al., 2013). Por exemplo, no caso de materiais a base de amido (que apresentam baixa resistência mecânica e baixo módulo elástico) pode-se aumentar as propriedades mecânicas desses materiais formulando compósitos em que a fase reforço tenha maior rigidez do que a matriz de amido. Em nanocompósitos de amido não plastificado com nanoplacas de brucita ($Mg(OH)_2$), observou-se o aumento das propriedades mecânicas com a adição da nanocarga. Filmes puros de amido apresentaram módulo elástico de 895 MPa, resistência à tração de 32 MPa e deformação na ruptura de 5,7%. A adição de nanoplacas de brucita aumentou a resistência à tração de filmes de amido linearmente até alcançar aproximadamente 43 MPa com a adição de 1% em massa de brucita no amido. Essa região de aumento linear de resistência à tração com o aumento da concentração de brucita foi denominada região I. Esse aumento é um típico “efeito nano”, em que se observou aumento de 34,4% na resistência à tração com a adição de apenas 1% em massa da nanocarga. Esses resultados subsidiam a evidência de que houve transferência de tensões mecânicas entre o amido e as nanoplacas de brucita e um acréscimo de tenacidade para este bionanocompósito.

Outro exemplo interessante está nos materiais à base de celulose, um dos materiais naturais mais abundantes do planeta. Uma das classes de celulose nanoestruturada são os whiskers de celulose, que consistem de agulhas de celulose altamente cristalina, com diâmetros entre 5 nm e 20 nm e comprimentos que podem variar de 100 nm a 500nm (TEIXEIRA et al., 2011). Esse material nanoestruturado apresenta alto valor de módulo elástico, apresentando valores na faixa de 140 Gpa a 150 Gpa (IWAMOTO et al., 2009), equivalente em ordem de grandeza ao módulo elástico dos aços e pode ser utilizado como reforço mecânico em nanocompósitos de matriz polimérica (CORRÊA et al., 2014). Nanowhiskers de celulose recobertos foram utilizados como aditivos de poliamida 6 em processo de extrusão e injeção de termoplásticos. Obteve-se nanocompósitos com boa dispersão dos whiskers de celulose. O módulo elástico apresentou um aumento de 45%, com a adição de apenas 1% de whiskers de celulose em poliamida, de um valor inicial de 1.288 MPa para a poliamida 6 pura, incrementando para 1.870 MPa no nanocompósito poliamida 6 com 1% whiskers e celulose em massa.

Além de melhorias nas propriedades mecânicas, a incorporação de nanopartículas de origens diversas e nanofibras de celulose têm sido avaliadas na formação de compósitos de base biopolimérica com o objetivo

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

de melhorar as características de barreira, reduzindo a permeação de gases e do vapor de água, características essas fundamentais para aplicações como coberturas protetoras e embalagens.

Exemplos de aplicação de técnicas de caracterização no desenvolvimento de tecnologias para o agronegócio

Vários exemplos de aplicações desenvolvidos a partir dessas técnicas de caracterização exemplificadas podem ser citados. O desenvolvimento de sistemas sensores do tipo “Língua Eletrônica” (Figura 4) para aplicações específicas em sucos de frutas, café e leite, dependeu, entre outras técnicas, da aplicação extensiva de espectroscopias para caracterização dos polímeros desenvolvidos. Exemplos de materiais desenvolvidos são eletrodos de pasta de carbono modificados com PANI e POEA para a detecção de toxinas vegetais, como a ricina, bem como o emprego da técnica para detecção de rutina e cisteína em grão de soja. Biosensores também têm sido estudados, baseados em nanocompósitos poliméricos, para a detecção de glicose e pesticidas organofosforados, bem como do efeito inibitório de derivados hidrossolúveis de quitosana. Estudos envolvendo a nanolitografia e a nanoindentação, junto com a técnica de AFM, têm utilizados como ferramenta para manipulação e avaliação de superfícies de nanoestruturadas (ALVES et al., 2010; AUAD, 2010; BRAGA et al., 2008; CRISTOVAN et al., 2010; MEDEIROS et al., 2009; PATERNO et al., 2009).

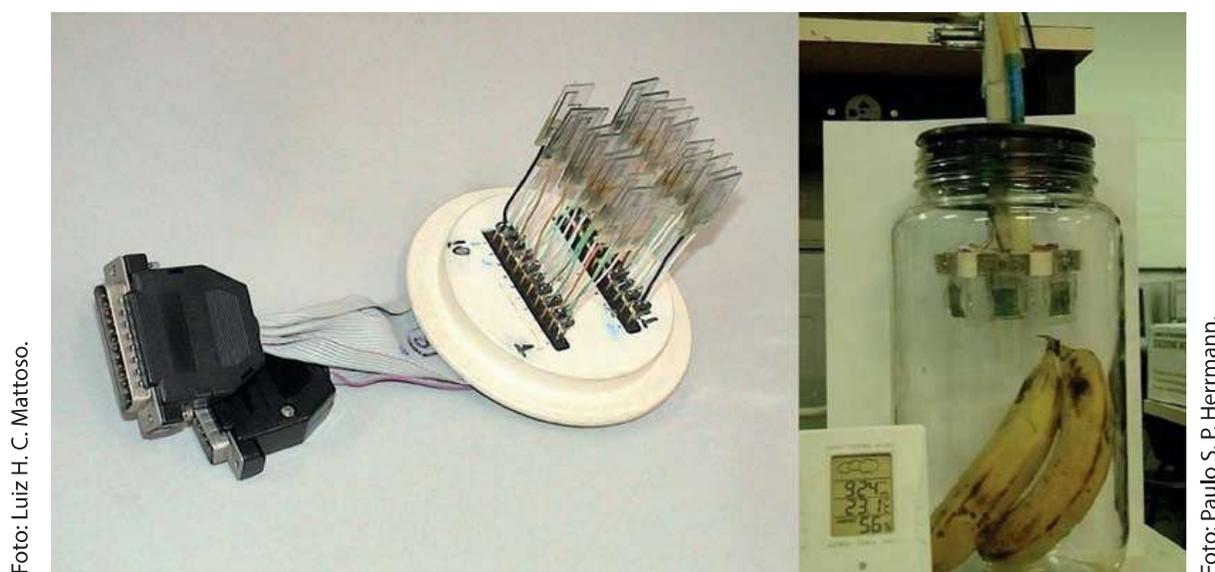


Foto: Luiz H. C. Mattoso.

Foto: Paulo S. P. Herrmann.

Figura 4. Protótipos de Língua (esq.) e Nariz Eletrônico.

Na área de aplicações de filmes comestíveis e embalagens funcionais, grande número de trabalhos tem sido realizado sobre aplicações de nanopartículas de quitosana, as quais têm sido sintetizadas por meio de dois métodos principais: a polimerização do ácido metacrílico e a solução de quitosana e gelatinização iônica da quitosana com tripolifosfato de sódio. As nanopartículas são caracterizadas por meio de análises espectroscópicas, potencial zeta, microscopia, além de outras. Filmes comestíveis de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) contendo nanopartículas inclusas, e N,N,N-trimetilquitosanas foram caracterizados quanto a suas propriedades mecânicas e de barreira (AZEREDO, 2009; AZEREDO et al., 2009, 2010; DE MOURA et al., 2008, 2009). Filmes com estrutura controlada de quitosana, carboximetilcelulose, gomas e zeínas foram produzidos pelo método de dissolução em solvente e evaporação. Foi realizada a caracterização das propriedades mecânicas, de permeação e atividades antimicrobianas e testadas diversas formulações no revestimento de vários produtos como caqui, manga Tommy Atkins, noz macadâmia, maçã, goiaba e pera, com resultados bastante promissores no que diz respeito à conservação e aumento de vida de prateleira desses produtos (ASSIS, 2008; ASSIS et al., 2008; ASSIS; BRITTO, 2011; SCRAMIN et al., 2011).

Além da aplicação de nanofibras no reforço de materiais, muitos trabalhos têm como foco o processo de obtenção dessas fibras em si, a partir de diferentes fontes vegetais. Nanofibras de celulose foram extraídas através de hidrólise ácida de fibras vegetais de bagaço de cana, após branqueamento quando necessário, e foram caracterizadas por difração de raios X e termogravimetria, entre outras técnicas (TEIXEIRA et al., 2010a, 2010b, 2011). As nanofibras de celulose têm sido também obtidas a partir de algodão, palha de milho, coco e sisal (CORRADINI et al., 2006, 2007; OLIVEIRA et al., 2011; REIS et al., 2008).

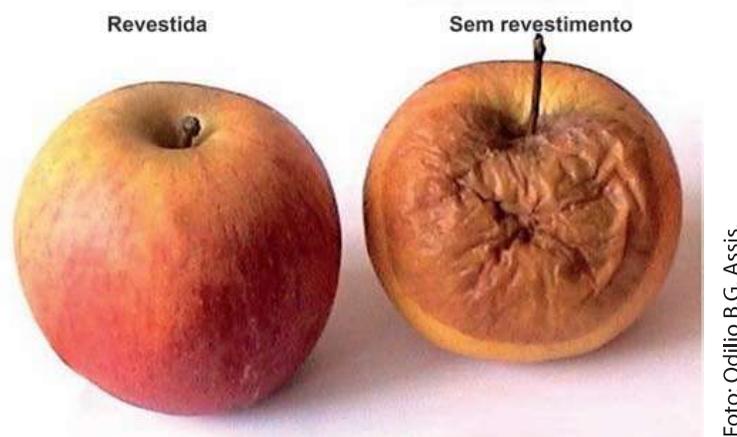


Foto: Odílio B.G. Assis.

Figura 5. Exemplo do efeito da conservação de maçãs com revestimento comestível a base de zeínas, após 22 dias na temperatura ambiente.

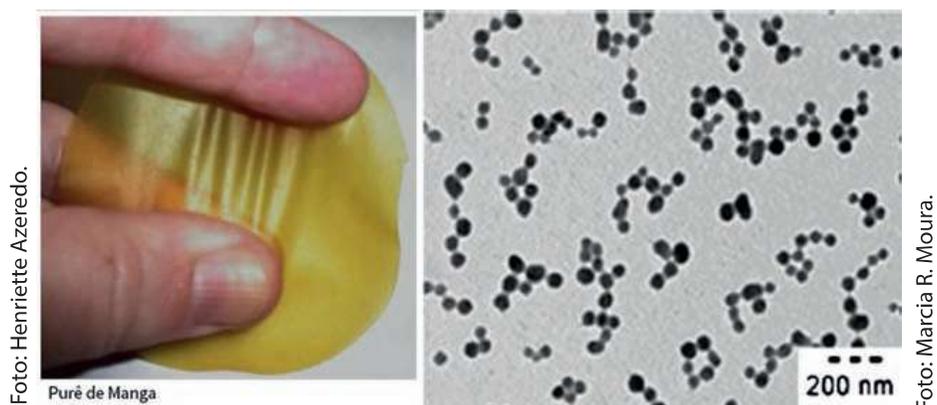


Figura 6. Esquerda: Filme autossustentado de purê de manga, reforçado com nanopartículas; Direita: Nanopartículas de quitosana observada por microscopia de eletrônica de transmissão.

Hidrogéis constituídos por poliacrilamida (PAAm) e metilcelulose (MC) foram utilizados em estudo de sorção de pesticidas e apresentaram bons resultados, inclusive para uso em sistemas de liberação controlada de defensivos agrícolas. Nesses materiais a análise das propriedades térmicas permitiu identificar as interações e o teor efetivo de compostos de interesse carregados, o que é fundamental para a aplicação final. Da mesma forma, foram conduzidos estudos de liberação controlada de fertilizantes do grupo NPK (CORRADINI et al., 2010; AOUADA, 2009; MOURA et al., 2008; BORTOLIN et al., 2012).



Figura 7. Nanofibras de celulose obtidas da hidrólise ácida de fibras de algodão.

A preparação de materiais funcionais por rotas sintéticas também beneficia objetivos do agronegócio, com grande potencial nos aspectos da sustentabilidade ambiental dessa atividade. Foram sintetizadas nanopartículas de TiO_2 e ZnO , como nanopartículas isoladas ou como nanocompósitos (como, por exemplo, com estruturas magnéticas), e caracterizadas em diferentes técnicas das quais ressaltam-se as espectroscopias e a difração de raios X. Esses materiais já foram testados pela degradação de vários poluentes, incluindo pesticidas e corantes industriais (MALAGUTTI et al., 2009; MOURÃO et al., 2010). Uma interface está em buscar a incorporação desses materiais em polímeros biodegradáveis, de forma a ampliar seu espectro de aplicação, como os já feitos na associação a nanofibras eletrofiadas de PVA (COSTA et al., 2010). Nessas associações, caracterizações como a análise térmica e mecânica são fundamentais para garantir o sucesso da pesquisa.

Considerações finais

Esse curto capítulo de revisão levanta algumas das técnicas instrumentais rotineiramente utilizadas na caracterização de materiais, correlacionando sua importância nas aplicações possíveis no agronegócio. O grande número de possíveis aplicações e a amplitude dos temas – desde a aplicação de sensores para a avaliação da qualidade de produtos agropecuários até a obtenção de materiais de origem vegetal com propriedades de alto desempenho – fazem necessário um conhecimento amplo, que certamente não se esgota em poucas técnicas de caracterização. Em geral, o desenvolvimento de materiais é uma área altamente interdisciplinar necessitando da integração de resultados de diferentes fontes, e ainda há o desafio de interpretar tais resultados no conjunto de necessidades do agronegócio.

Outras técnicas, como as de microscopia eletrônica e de sonda, cromatográficas, elementares, reológicas, coloidais e elétricas poderiam ser citadas. Esse grande número de técnicas, aliado ao conhecimento específico das propriedades teóricas dos materiais, faz que a real correlação de processamento, estrutura e propriedades seja feita, que é a base da Ciência de Materiais como um todo.

Referências

AGARWAL, B. D.; BROUTMAN, L. J. **Analysis and performance of fiber composites**. Nova York: John Wiley & Sons, 2002.

ALVES, M. E.; MASCARENHAS, Y. P.; VAZ, C. M. P. Comparison of procedures for quantification of kaolinite and gibbsite in iron free clay in Latosols. **Revista Brasileira de Ciência do Solo**, Viçosa, v. 32, n. 2, p. 569-577, 2008.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

ALVES, W. F.; VENANCIO, E. C.; LEITE, F. L.; KANDA, D. H. F.; MALMONGE, L. F.; MALMONGE, J. A.; MATTOSO, L. H. C. Thermo-analyses of polyaniline and its derivatives. **Thermochimica Acta**, [S. I.], v. 502, n. 1-2, p. 43-46, 2010.

AOUADA, F. A. Correlação entre parâmetros da cinética de intumescimento com características estruturais e hidrofílicas de hidrogéis de poli(acrilamida e metilcelulose). **Química Nova**, São Paulo, v. 32, n. 6, p. 1482-1490, 2009.

ASHBY, M. F. **Materials Science in mechanical design**. [S.I.]: Butterworth-Heinemann, 2000.

ASSIS, O. B. G. The effect of chitosan as a fungistatic agent on cut apples. **Revista Iberoamericana de Tecnologia Postcosecha**, [S. I.], v. 9, n. 2, p. 148-152, 2008.

ASSIS, O. B. G.; FORATO, L. A.; BRITTO, D. Revestimentos Comestíveis Protetores em Frutos Minimamente Processados. **Higiene Alimentar**, São Paulo, v. 22, n. 160, p. 99-106, 2008.

ASSIS, O. B. G.; BRITTO, D. Evaluation of the antifungal properties of chitosan coating on cut apples using a non-invasive image analysis technique. **Polymer International**, [S. I.], v. 60, n. 6, p. 932-936, 2011.

ATKINS, P.; DE PAULA, J. **Atkins' Physical Chemistry**. 8. ed. Oxford: OUP, 2008. p. 432-433.

AUAD, M. L. Polyaniline-modified cellulose nanofibrils as reinforcement of a smart polyurethane. **Polymer International**, [S. I.], v. 60, n. 5, p. 743-750, 2010.

AZEREDO, H. M. C. et al. Nanocomposites for food packaging applications. **Food Research International**, [S. I.], v. 42, n. 9, p. 1240-1253, 2009.

AZEREDO, H. M. C. Nanocomposite Edible Films from Mango Puree Reinforced with Cellulose Nanofibers. **Journal of Food Science**, [S. I.], v. 74, n. 5, p. N31-N35, 2009.

AZEREDO, H. M. C.; MATTOSO, L. H. C.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; GINO FILHO, C.; MUNFORD, M. L.; WOOD, D.; MCHUGH, T. H.; MATTOSO, L. H. C. Nanocellulose Reinforced Chitosan Composite Films as Affected by Nanofiller Loading and Plasticizer Content. **Journal of Food Science**, [S. I.], v. 75, n. 1, p. N1-N7, 2010.

BEER, F. P.; JOHNSTON Jr., E. R. **Resistência dos Materiais**. 3. ed. São Paulo: Ed. Makron Books, 2008. 1255 p.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; DE MOURA, M. R.; RIBEIRO, C.; LONGO, E.; MATTOSO, L. H. C. Application of polysaccharide hydrogels in adsorption and controlled-extended release of fertilizers processes. **Journal of Applied Polymer Science (Print)**, [S. I.], v. 123, n. 4, p. 2291-2298, 2012.

BORTOLIN, A.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C.; RIBEIRO, C. Nanocomposite PAAm/ Methyl Cellulose/Montmorillonite Hydrogel: Evidence of Synergistic Effects for the Slow Release of Fertilizers. **Journal of Agricultural and Food Chemistry**, [S. I.], v. 61, n. 31, p. 7431-7439, 2013.

BOTELHO, M. R.; DALMOLIN, R. S. D.; PEDRON, F. A.; AZEVEDO, A. C.; RODRIGUES, R. B.; MIGUEL, P. Medida da cor em solos do Rio Grande do Sul com a carta de Munsell e por colorimetria. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 36, n. 4, p. 1179-1185, 2006.

- BRAGA, G. S.; PATERNO, L. G.; LIMA, J. P. H.; FONSECA, F. J.; ANDRADE, A. M. Influence of the deposition parameters on the morphology and electrical conductivity of PANI/PSS self-assembled films. **Materials Science & Engineering. C, Biomimetic Materials, Sensors and Systems**, [S. I.], v. 28, n. 4, p. 555-562, 2008.
- BYRNE, A.; HILBERT, D. R. Colors and reflectances. In: _____. (Orgs.). **Readings on color, Volume 1: The philosophy of color**. Cambridge: MIT Press, 1997.
- CALLISTER JR., W. D. **Materials science and engineering: an introduction**. Nova York: John Wiley & Sons, 2007.
- CAMARGOS, J. A. A.; GONÇALEZ, J. C. A colorimetria aplicada como instrumento na elaboração de uma tabela de cores de madeira. **Brasil Florestal**, Brasília, v. 20, n. 71, p. 30-41, 2001.
- CORRADINI, E.; DE CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; AGNELLI, J. A. M.; MATTOSO, L. H. C. Preparation and characterization of thermoplastic starch/zein blends. **Materials Research**, São Carlos, v. 10, n. 3, p. 227-231, 2007.
- CORRADINI, E.; MEDEIROS, E. S.; CARVALHO, A. J. F.; CURVELO, A. A. S.; MATTOSO, L. H. C. Mechanical and morphological characterization of starch/zein blends plasticized with glycerol. **Journal of Applied Polymer Science**, Nova York, v. 101, n. 1-6, p. 4133-4139, 2006.
- CORRADINI, E.; AOUADA F. A.; DE MOURA, M. R.; MATTOSO, L. H. C. A preliminary study of the incorporation of NPK fertilizer into chitosan nanoparticles. **Express Polymer Letters**, Budapeste, v. 4, n. 8, p. 509-515, 2010.
- CORRÊA, A. C.; TEIXEIRA E. M.; CARMONA, V. B.; TEODORO, K. B. R.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C.; MARCONCINI, J. M. Obtaining nanocomposites of polyamide 6 and cellulose whiskers via extrusion and injection molding. **Cellulose**, [S. I.], v. 21, n. 1, p. 311-322, 2014.
- COSTA, R. G. F.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Morphological and Photocatalytic Properties of PVA/TiO₂ Nanocomposite Fibers Produced by Electrospinning. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, Califórnia, v. 10, p. 5144-5152, 2010.
- CRISTOVAN, F. H.; LEMOS, S. G.; SANTOS JÚNIOR, D. S.; TRIVINHO-STRIXINO, F.; PEREIRA, E. C.; MATTOSO, L. H. C.; KULKARNI, R.; MANOHAR, S. K. Evaluation of the aniline chemical oxidation process using multiple simultaneous electrochemical responses. **Electrochimica Acta**, [S. I.], v. 55, p. 3974-3978, 2010.
- DEMOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; MATTOSO, L. H. C. Preparation of chitosan nanoparticles using methacrylic acid. **Journal of Colloid and Interface Science**, [S. I.], v. 321, n. 2, p. 477-483, 2008.
- DE MOURA, M. R.; AOUADA, F. A.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Improved barrier and mechanical properties of novel hydroxypropyl methylcellulose edible films with chitosan/tripolyphosphate nanoparticles. **Journal of Food Engineering**, [S. I.], v. 92, n. 4, p. 448-453, 2009.
- DO NASCIMENTO, G. S.; MAMBRINI, G. P.; PARIS, E. C.; PERES, J. A.; COLNAGO, L. A.; RIBEIRO, C. Evaluation of the catalytic activity of oxide nanoparticles synthesized

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

by the polymeric precursor method on biodiesel production. **Journal of Materials Research**, [S. I.], v. 27, n. 23, p. 3020-3026, 2012.

DURAN, N.; MATTOSO, L. H. C.; MORAIS, P. C. **Nanotecnologia**: Introdução, preparação e caracterização de nanomateriais e exemplos de aplicação. São Paulo: Ed. Artliber, 2006. 208 p.

FERRANTE, M. **Seleção de Materiais**. São Carlos: Edufscar, 2002. 286 p.

FRANCIS, F. J. Quality as influenced by color. **Food Quality and Preference**, [S. I.], v. 6, n. 3, p.149-155, 1995.

GUARATINI, C. C. I.; ZANONI, M. V. B. Corantes Têxteis. **Química Nova**, São Paulo, v. 23, n. 1, p. 71-78, 2000.

HOLLAS, J. M. **Modern Spectroscopy**. 4. ed. West Sussex: John Wiley & Sons, 2007. p. 32-33.

IWAMOTO, S.; KAI, W.; ISOGAI, A.; IWATA, T. Elastic Modulus of Single Cellulose Microfibrils from Tunicate Measured by Atomic Force Microscopy. **Biomacromolecules**, [S. I.], v. 10, n. 9, p. 2571–2576, 2009.

LOPES, L. C. **Controle metrológico da cor aplicado à estampa digital de materiais têxteis**. 2009. 142 p. Dissertação (Mestrado em Metrologia) – Pontifícia Universidade Católica, Rio de Janeiro, 2009.

LOPES, O. F.; PARIS, E. C.; RIBEIRO, C. Synthesis of Nb₂O₅ nanoparticles through the oxidant peroxide method applied to organic pollutant photodegradation: A mechanistic study. **Applied Catalysis B-Environmental**, Maryland Heights, v. 144, p. 800-808, 2014.

LUCAS E. F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. E. C. **Caracterização de polímeros – determinação de peso molecular e análise térmica**. Rio de Janeiro: E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.

MALAGUTTI, A. R.; MOURÃO, H. A. J. L.; GARBIN, J. R.; RIBEIRO, C. Deposition of TiO₂ and Ag: TiO₂ thin films by the polymeric precursor method and their application in the photodegradation of textile dyes. **Applied Catalysis B: Environmental**, Maryland Heights, v. 90, n. 1-2, p. 205-212, 2009.

MATOS, J. R.; MACHADO, L. D. B. Análise Térmica – termogravimetria. In: CANEVAROLO Jr., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2003.

MEDEIROS, E. S.; GREGÓRIO, R.; MARTINEZ, R. A.; MATTOSO, L. H. C. A Taste Sensor Array Based on Polyaniline Nanofibers for Orange Juice Quality Assessment. **Sensor Letters**, University Park, v. 7, n. 1, p. 24-30, 2009.

MOREIRA, F. K. V.; PEDRO, D. C. A.; GLENN, G. M.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Brucite nanoplates reinforced starch bionanocomposites, **Carbohydrate Polymers**, [S. I.], v. 92, n. 2, p. 1743-1751, 2013.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D. **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber Editora Ltda., 2009.

- MOURA, M. R.; AVENA-BUSTILLOS, R. J.; MCHUGH, T. H.; KROCHTA, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Properties of Novel Hydroxypropyl Methylcellulose Films Containing Chitosan Nanoparticles, **Journal of Food Science**, Chicago, v. 73, n. 7, p. 31-37, 2008.
- MOURÃO, H. A. J. L.; MALAGUTTI, A. R.; RIBEIRO, C. Synthesis of TiO₂-coated CoFe₂O₄ photocatalysts applied to the photodegradation of atrazine and rhodamine B in water. **Applied Catalysis A: General**, Maryland Heights, v. 382, p. 284-292, 2010.
- MOYA, R.; MARÍN, J. D. Grouping of *Tectona grandis* (L.f.) clones using wood color and stiffness. **New Forests**, Holanda, v. 42, n. 3, p. 329-345, 2011.
- OLIVEIRA, J. E.; MEDEIROS, E. S.; CARDOZO, L.; VOLL, F.; MADUREIRA, E. H.; MATTOSO, L. H. C.; ASSIS, O. B. G. Development of poly (lactic acid) nanostructured membranes for the controlled delivery of progesterone to livestock animals. **Materials Science & Engineering C-Materials for Biological Applications**, [S. I.], v. 33, p. 844-849, 2013.
- OLIVEIRA, T. P.; ASCHERI, D. P. R.; ASCHERI, J. L. R.; CARVALHO, C. W. P. Efeito do sorbitol e das misturas de amidos de milho e de lírio-do-brejo (*Hedychium coronarium*) no tempo de secagem das soluções filmogênicas e nas características dos filmes biodegradáveis. **Revista Agrotecnologia**, Anápolis, v. 1, n. 1, p. 111-126, 2011.
- PAIVA, D. L.; LAMPMAN, G. M.; KRIZ, G. S.; VYVYAN, J. R. **Introduction to Spectroscopy**. 4. ed. Belmont: Brooks/Cole, 2009. p. 383-384.
- PATERNO, L. G.; FONSECA, F. J.; ALCANTARA, G. B.; SOLER, M. A. G.; MORAIS, P. C.; SINNECKER, J. P.; NOVAK, M. A.; LIMA, E.; LEITE, F. L.; MATTOSO, L. H. C. Fabrication and characterization of nanostructured conducting polymer films containing magnetic nanoparticles. **Thin Solid Films**, Lauseane, v. 517, p. 1753-1758, 2009.
- PILON, L.; SPRICIGO, P. C.; BRITTO, D.; ASSIS, O. B. G.; CALBO, A. G.; FERRAUDO, A. S.; FERREIRA, M. D. Effects of antibrowning solution and chitosan-based edible coating on the quality of fresh-cut apple. **International Journal of Postharvest Technology and Innovation**, Geneve, v. 3, n. 2, p. 151, 2013.
- REIS, K. C.; PEREIRA, J.; SMITH, A. C.; CARVALHO, C. W. P.; WELLNER, N.; YAKIMETS, I. Characterization of polyhydroxybutyrate-hydroxyvalerate (PHB-HV)/ maize starch blend films. **Journal of Food Engineering**, [S. I.], v. 89, n. 4, p. 361-369, 2008.
- RIBEIRO, N. D.; STORCK, L.; POERSCH, N. L. Classificação de lotes comerciais de feijão por meio da claridade do tegumento dos grãos. **Ciência Rural**, Santa Maria, v. 38, n. 7, p. 2042-2045, 2008.
- RIETVELD, H. M. A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. **Journal of Applied Crystallography**, [S. I.], v. 2, n. 2, p. 65-71, 1969.
- RODRIGUEZ-ZUNIGA, U. F.; COURI, S.; NETO, V. B.; CRESTANA, S.; FARINAS, C. S. Integrated Strategies to Enhance Cellulolytic Enzyme Production Using an Instrumented Bioreactor for Solid-State Fermentation of Sugarcane Bagasse. **Bioenergy Research**, [S.I.], v. 6, n. 1, p. 142-152, 2013.

Conceitos e aplicações da instrumentação para o avanço da agricultura

SCRAMIN, J. A.; BRITTO, D.; FORATO, L. A.; BERNARDES-FILHO, R.; COLNAGO, L. A.; ASSIS, O. B. G. Characterisation of zein oleic acid films and applications in fruit coating. **International Journal of Food Science & Technology**, [S. I.], v. 46, n. 10, p. 2145-2152, 2011.

SILVA, D. F. P.; SILVA, J. O. C.; MATIAS, R. G. P.; RIBEIRO, M. R.; BRUCKNER, C. H. Correlação entre características quantitativas e qualitativas de frutos de pessegueiros na geração F2 cultivados em região subtropical. **Revista Ceres**, Viçosa, v. 60, n. 1, 53-58, 2013.

SILVA, M. C.; ATARASSI, M. E.; FERREIRA, M. D.; MOSCA, M. A. Qualidade pós-colheita de caqui 'fuyu' com utilização de diferentes concentrações de cobertura comestível. **Ciência e Agrotecnologia**, Lavras, v. 35, n. 1, p. 144-151. 2011.

SOARES, G. B.; BRAVIN, B.; VAZ, C. M. P.; RIBEIRO, C. Facile synthesis of N-doped TiO₂ nanoparticles by a modified polymeric precursor method and its photocatalytic properties. **Applied Catalysis B-Environmental**, Maryland Heights, v. 106, n. 3-4, p. 287-294, 2011.

SOBRAL, P. J. A. Influência da espessura de biofilmes feitos à base de proteínas miofibrilares sobre suas propriedades funcionais. **Pesquisa Agropecuária Brasileira**, Brasília, v. 35, n. 6, p. 1251-1259, 2000.

SOUZA, S. A. **Ensaio Mecânicos de Materiais Metálicos**: Fundamentos Teóricos e Práticos. 5. ed. São Paulo: Ed. Edgard Blucher, 1982.

STANGERLIN, D. M.; COSTA, A. F.; GONÇALEZ, J. C.; PASTORE, T. C. M.; GARLET, A. Monitoramento da biodeterioração da madeira de três espécies amazônicas pela técnica da colorimetria. **Acta Amazônica**, Manaus, v. 43, n. 4, p. 429-438, 2013.

TEIXEIRA, E. M.; CORRÊA, A. C.; MANZOLI, A.; LEITE, F. L.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Cellulose nanofibers from white and naturally colored cotton fibers. **Cellulose**, [S. I.], v. 17, p. 595-606, 2010a.

TEIXEIRA, E. M.; BONDANCIA, T. J.; TEODORO, K. B. R.; CORRÊA, A. C.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C. Sugarcane bagasse whiskers: Extraction and characterizations. **Industrial Crops and Products (Print)**, [S. I.], v. 33, n. 1, p. 63-66, 2011.

TEIXEIRA, E. M.; OLIVEIRA, C. R. de; MATTOSO, L. H. C.; CORRÊA, A. C.; PALADIN, P. D. Nanofibras de algodão obtidas sob diferentes condições de hidrólise ácida. **Polímeros**, São Carlos, v. 20, p. 264-268, 2010b.