

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
Nicodemos 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

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

Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação

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

Comitê de Publicações da Embrapa Agroindústria Tropical

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

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto

Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner

Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures Mourão, Viviane Soares

Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares

Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice, Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares

Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior

Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

Todos os direitos reservados.

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

CIP-Brasil. Catalogação na publicação.

Embrapa Instrumentação

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

Irregular

ISSN: 2175-8395

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



ASPECTOS MORFOLÓGICOS E DAS CARACTERÍSTICAS HIDROFÍLICAS DE FILMES A BASE DE SAIS QUATERNÁRIOS DE QUITOSANA

Douglas de Britto e Odilio B.G. Assis

Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP
britto@cnpdia.embrapa.br; odilio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: 2

Resumo

Modificações químicas foram conduzidas em quitosanas comerciais com o objetivo de alterar sua estrutura e conseqüentemente alterar suas características hidrofílicas. Para tanto reações de alcalinização e de quaternização foram realizadas em quitosana de baixa e média massa molar. Os resultados indicam uma forte correspondência entre a molhabilidade e o tamanho da cadeia. Os derivados quaternizados são totalmente solúveis em pH neutro apresentando elevado grau de intumescimento.

Palavras-chave: quitosana, quaternização, molhabilidade, grau de intumescimento

Publicações relacionadas

BRITTO, D.; GOY, R.C.; CAMPANA-FILHO, S.P.; ASSIS, O.B.G. Quaternary salts of chitosan: History, antimicrobial features, and Prospects. *International J. of Carbohydrate Chemistry*, v. 2011, p. 1-11, 2011.
BRITTO, D.; ASSIS, O.B.G. Hydrophilic and Morphological Aspects of Films Based on Quaternary Salts of Chitosan for Edible Applications. *Packaging Technology & Science*, v. 23, p. 111-119, 2010

Introdução

O uso de biopolímeros para a confecção de embalagens ou emprego como revestimentos com o objetivo de aumentar a vida alimentos é área estratégica e tem sido de grande interesse científico. Neste contexto os chamados “filmes comestíveis” são os mais pesquisados e têm por objetivo prover uma barreira adicional a perda de umidade e reduzir as trocas de gases e demais compostos voláteis [1]. Esses filmes também devem preservar a aparência, manter a textura e melhorar a manuseabilidade, reduzindo assim perdas pós-colheita e de fatores nutricionais.

Entre diversos materiais possíveis para este fim, a quitosana tem sido objeto de estudos na Embrapa, na qual diversas aplicações têm sido avaliadas para este polissacarídeo. A quitosana comercial é contudo, solúvel somente em meio ácido em pH abaixo de seu pKa (6,3), o que representa uma limitação para aplicações mais amplas. O uso de solventes ácidos interfere negativamente nas propriedades mecânicas dos filmes formados [2] além de agir no sentido de acelerar a oxidação em superfícies fatiadas [3] e reduzir a biocompatibilidade e aderência.

O emprego de sais hidrossolúveis de quitosana pode superar essas limitações. Esses derivados são produzidos através de alterações estruturais do

polímero, pela introdução de cargas positivas permanentes na cadeia [4], gerando assim um polieletrólito com características catiônicas independente do pH do meio. Essa neutralidade torna o derivado de quitosana adequado às aplicações em alimentos. No presente trabalho, as propriedades de molhabilidade e de intumescimento de filmes processados a partir de derivados quaternizados (sais) de quitosana são avaliados e discutidos.

Materiais e métodos

Derivados solúveis de quitosana foram preparados a partir de material comercial de baixa massa molar (LMW Chi) de origem Polymar (CE, Brazil) e de média massa molar (MMW Chi) da Sigma (USA). O processo de alcalinização da quitosana foi conduzido por reação com aldeído seguido de redução com ciano hidrobórato de sódio. A quaternização se deu pela mistura da quitosana alcalinizada com dimetilsulfato. Detalhes da reação são descritos em [4].

Foram obtidos os seguintes derivados: N-butilquitosana, N-octilquitosana e N-dodecilquitosana, aqui identificados como ButChi, OctChi and DodecChi respectivamente. Filmes foram preparados na concentração de 0.1% w/v por *casting*. As características hidrofílicas foram estimadas por medida de ângulo de contato e o grau de intumescimento por ensaio de imersão segundo descrito por Liu et al. [5].

Resultados e discussão

As medidas de hidríflicidade estão representadas nas Figs 1 e 2. Observa-se que todos os ângulos iniciais são bastante próximos (em torno de 100° para todos os materiais com exceção da amostra de ButChi (~82°). Ângulo de recuo (receding) é observado para todas as amostras principalmente nos primeiros segundos. Os resultados sugerem que a histerese de contato leva a um estado estacionário após 300 s.

Para MMW o ângulo inicial sofre um rápido decréscimo em poucos segundos, o que é atribuído ao caráter fortemente hidrofílico da quitosana. As superfícies tornam-se mais hidrofóbicas nas amostras que sofreram alcalinização. De forma contrária, para os sais quaternizados (Fig. 2) ocorre um significativo aumento da hidrofílicidade. Para o sal ButDMC ângulo médio em torno de 15° é medido.

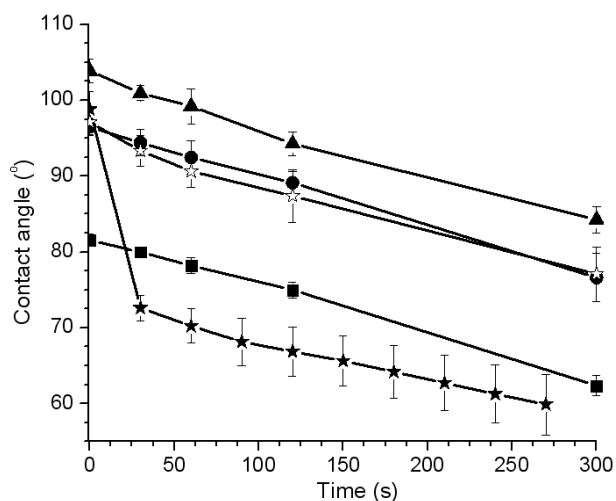


Figura 1. Ângulo de contato medido para a quitosana e seus derivados: (★) MMW; (☆) LMW; (■) ButChi; (●) OctChi e (▲) DodecChi.

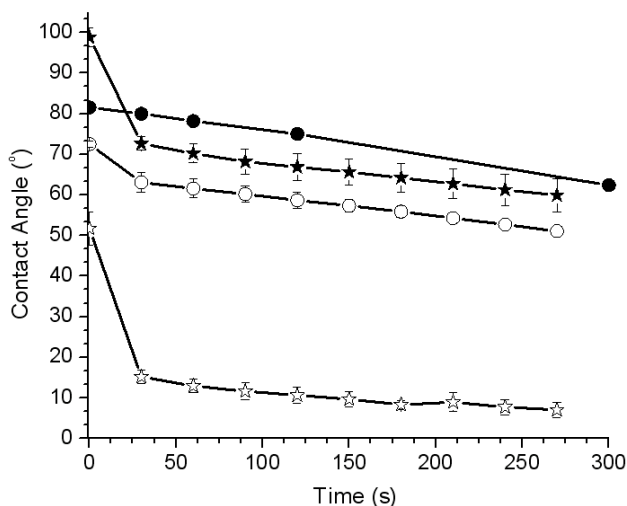


Figura 2. Ângulo de contato em função do tempo para os sais quaternários: TMC (☆) e ButDMC (○). MMW (★) e ButChi (●) estão colocados para comparação.

O grau de entumescimento foi determinado em etanol (DS_{eth}) e em água (DS_{wt}), gerando informações adicionais (Tabela 1). A análise indica que a quantidade relativa de água absorvida aumenta de acordo com a sequência ButChi < OctChi < DodecChi, revelando que não apenas o tamanho da cadeia mas também a intensidade da substituição tem forte influência na hidrofílicidade.

Tabela 1 – Grau de entumescimento

Amostra	DS _{wt} (%)	DS _{eth} (%)
Quitosana	140±5	2±1
ButChi	29±2	70±7
OctChi	98±4	62±9
DodecChi	142±5	3.9±0.5
ChiQt	∞	24±10
ButChiQt	∞	-
OctChiQt	∞	197±13
DodecChiQt	∞	12±2

De forma diferente ao observado para o ângulo de contato, o grau de intumescimento pode ser interpretado em termos da reorientação dos prolongamentos alquílicos em direção à superfície. Este fenômeno leva a alterar as características hidrofílicas da superfície em comparação à matriz e pode vir a ser um aspecto de interesse a ser explorado na confecção de filmes para uso em embalagens.

Conclusões

A introdução de cadeias alquílicas na estrutura da quitosana e sua quaternização gera derivados com diferentes graus de hidrofílicidade. Análises de molhabilidade nos filmes indicam uma forte relação entre os grupos funcionais e a afinidade por água. Os derivados quaternizados são completamente solúveis em água (pH neutro) o que facilita seu processamento por *casting*.

Agradecimentos

CNPQ, FAPESP, EMBRAPA (AgroNano).

Referências

1. O.B.G. Assis; L.A. Forato; D. de Britto *Higiene Alimentar* 2008, 22, 99-106.
2. D. de Britto; O.B.G. Assis *Intern. J. Biol. Macrom.* 2007, 41, 198-203.
3. O.B.G. Assis; J.D.C. Pessoa *Braz. J. Food Techn.* 2004, 7, 17-22.
4. D. de Britto; O.B.G. Assis *Carbohydr. Polymers* 2007, 69, 305-310.
5. Y-L. Liu; Y-H. Su; K-R. Lee; J-Y *J. Membrane Sci.* 2005, 251, 233–238.