

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.



REDUÇÃO DA HIDROFILICIDADE DE FILMES DE QUITOSANA POR TRATAMENTO DE PLASMA DE HMDS

Odilio B.G. Assis¹ & Joseph H. Hotchkiss²

(1) Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP.
(2) Dept of Food Science – Cornell University – USA
odilio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC3

Plano de Ação: 2

Resumo

Alteração nas características de hidrofiliabilidade e de permeação de vapor de água, foram conduzidas sobre filmes de quitosana por tratamento de plasma de HMDS. Assume-se que o efeito ocorra pela polimerização de estruturas não-polares do tipo silicone sobre a superfície do polissacarídeo.

Palavras-chave: quitosana, filmes finos, plasma frio, HMDS, hidrofiliabilidade

Publicações relacionadas

ASSIS, O.B.G. Change in hydrophilic characteristics of chitosan films by HMDS plasma treatment. *Química Nova*, v. 33(3), p. 603-606, 2010.

ASSIS, O.B.G., HOTCHKISS, J.H. Surface hydrophobic modification of chitosan thin-films by HMDS plasma deposition: Effects on water vapor, CO₂ and O₂ permeabilities. *Packaging Technology & Science*, v. 20, p. 293-297, 2007.

Introdução

A quitosana é um amino polissacarídeo normalmente obtido pela hidrólise alcalina da quitina, caracterizado como um co-polímero formados por unidades monoméricas de $\beta(1-4)$ 2-acetamida-2-deoxi-D-glicose (ou D-glucosamina), em diferentes graus de polimerização. A quitosana é solúvel somente em pH próximos ao seu pK_a (~6,3), formando um polímero catiônico pela protonação dos grupos amino. Pode ser transformado em filmes com razoáveis propriedades mecânicas que têm sido avaliados como potenciais materiais para uso em revestimentos comestíveis de frutos e hortaliças [1].

Os filmes de quitosana apresentam baixa permeação a gases, inferiores aos medidos para PET ou PVC e a demais filmes de base biológica como glúten e celulose e, adicionalmente, tem sido mostrado que a

permeação de CO₂ é superior à de O₂ o que pode vir a ser de interesse na confecção de embalagens como atmosferas controladas [2]. Quitosana contudo, tem uma elevada afinidade com água o que traz consequências indesejáveis como a redução da estabilidade estrutural do polímero. Ou seja, a presença constante de umidade na estrutura do polissacarídeo provoca o intumescimento da matriz com conseqüente desagregação das fibras além do favorecimento ao ataque por microorganismos. Este trabalho tem por objetivo reduzir a hidrofiliabilidade de filmes de quitosana através do tratamento por plasma de HMDS.

Materiais e métodos

Os filmes foram preparados por *casting* sobre superfície apolar plana de acrílico. A solução precursora foi quitosana comercial de média massa

molar na concentração de 1,0 g/L, dissolvida em solução aquosa de ácido acético a 1 %.

A deposição de HMDS se deu por plasma a frio em um reator convencional de placas paralelas (PlasmaLab 80Plus da Oxford). O HMDS foi controladamente admitido. O plasma foi aplicado a uma potência de 60W (13,56MHz) a uma pressão interna de 180mTorr. Três tempos foram avaliados (2, 5 e 10 min). Os ângulos de contato foram medidos usando gotas de água deionizada em sistema de medida Tantec CAM-PLUS meter.

O grau de intumescimento foi medido pela técnica de imersão segundo procedimento descrito por Liu et al. [3], e expresso como a porcentagem de ganho de massa, comparada com a massa inicial e a permeação por vapor de água (WVP) foi determinada usando uma adaptação do método do copo. A taxa de permeação de vapor de água foi calculada normalizando-se a área exposta.

Resultados e discussão

As amostras com tratamento não apresentam qualquer alteração textural perceptível. A ação do plasma de HMDS se dá pela polimerização em estruturas do tipo silicone, com fortes ligações Si-N-Si, além de ligações do tipo Si-O-Si, Si-H, Si-C, C-H e C=O [4]. A superfície da quitosana reage com os grupos hidroxilas resultando na formação de depósitos com presença de terminais CH₃ e/ou CH₂ que conferem alta resistência à permeação de água. É esperado que um maior tempo de ação do plasma e, conseqüentemente, um maior volume de moléculas sejam polimerizadas otimizando as propriedades desejadas. O efeito do tempo de tratamento sobre o ângulo de contato está disposto na Tabela abaixo, para medidas realizadas imediatamente após a deposição das gotas.

Tempo de tratamento (min)	Ângulo de Contato (°)
0	64 ± 2 ^{a*}
2	88 ± 3 ^b
5	96 ± 2 ^c
10	97 ± 4 ^c

*Letras diferentes indicam significância estatística em teste de Tukey (p<0.05)

Em nosso material referência este ângulo é de 64° e com o tratamento de HMDS, temos que, para descargas com 2 min, há um aumento médio em 24° no ângulo medido com relação à superfície de quitosana sem tratamento e um aumento em 32° e

33° para tempos de depósitos de 5 e 10 min respectivamente. Esses valores refletem o sucesso na formação de um depósito que altera a hidrofobicidade local, embora indiquem que tratamentos superiores a 5 min não mais elevam a hidrofocidade superficial, ou seja, 5 min indicam ser suficientes para a formação de uma superfície homogênea nas condições aqui experimentadas.

Com respeito à absorção de água (intumescimento), o tempo de tratamento mostrou ter uma influência ligeiramente maior. Na Fig. 1 estão dispostos os valores após 4h de ensaio, indicando uma diferença significativa na absorção de água nas amostras não tratadas com respeito às tratadas. Embora estatisticamente os valores individuais dos filmes submetidos ao plasma sejam próximos, a taxa de absorção apresenta uma redução gradativa em função do tempo de deposição. Temos para 2 min uma redução média próxima a 33% se comparado aos filmes não-tratados, chegando a 47% para os submetidos a 10 min de deposição.

O valor de intumescimento para a referência está em boa concordância com os valores padrão para absorção de água por quitosana em pH 7. A redução na absorção dos filmes tratados sugere que o processo de plasma é eficaz na formação de uma vedação hidrofóbica sobre a superfície polissacarídea, sendo esta otimizada em função do tempo de tratamento.

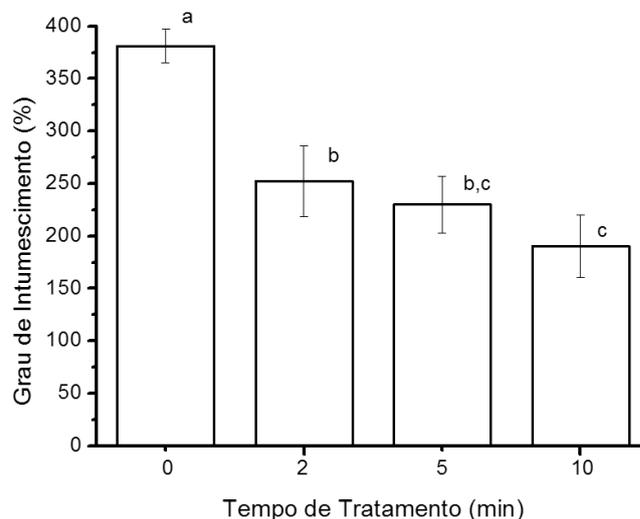


Fig. 1. Grau de intumescimento após 24h em imersão em água deionizada. Letras diferentes indicam significância estatística para p<0.05

Os mecanismos de intumescimento em polímeros são dependentes da contribuição relativa da difusão do penetrante e da estabilidade polimérica, que podem ser descrito em três etapas principais: i) tem-

se inicialmente a adsorção física do penetrante sobre a superfície; ii) com a saturação as moléculas tendem a migrar para a matriz associando-se aos grupos polares intermoleculares. Essa associação leva à solvatação dos grupos iônicos enfraquecendo as ligações de hidrogênio o que gera uma expansão intercadeias; iii) O afastamento das cadeias leva a geração de espaços na matriz que favorecem a subsequente penetração de água e demais moléculas movidas por forças polares associados a mecanismos de capilaridade.

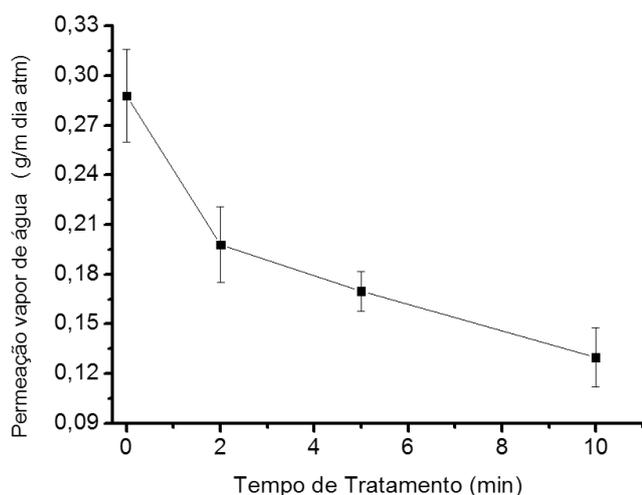


Fig. 2. Permeação de vapor de água em função do tempo de tratamento em plasma de HMSD

A incorporação de uma camada hidrofóbica impede o contato água-polissacarídeo limitando os demais mecanismos. Como o depósito gerado não é livre de defeitos que possam levar à migração de umidade, o tempo de tratamento indica ser importante na formação de membranas mais protetoras. Este resultado vai de encontro ao estudo realizado com deposição de HMDS sobre superfície metálica o qual caracterizou que a estrutura do filme polimerizado varia em função do tempo de descarga, transitando de uma estrutura simples de sítios nucleados próximos a superfície.

Conclusões

A polimerização por plasma a frio de uma camada hidrofóbica sobre superfície orgânica hidrofílica embora seja uma metodologia simples, ocorre como resultado de um processo complexo que envolve diversos parâmetros, nem todos controláveis. Em particular a formação de uma superfície de HMDS sobre filmes finos de quitosana pode ser confirmada por medidas de molhabilidade que acusam aumento nos ângulos de contato para valores tipicamente hidrofóbicos. A influência do tempo de exposição ao plasma na formação da camada fica mais bem definida nas medidas de intumescimento e de permeação de vapor de água. Em princípio, o emprego da técnica de plasma a frio para a alteração da hidrofilicidade de superfícies de polissacarídeos aparenta ser uma metodologia viável o que pode contribuir para uma maior aplicabilidade desses materiais.

Agradecimentos

À FAPESP/EMBRAPA por recursos recebidos e ao CNF (Cornell NanoScale Science & Technology Facility) da Universidade de Cornell (USA), pelo uso do laboratório de plasma. O autores agradecem também ao CNPq, FINEP, CAPES e Rede AgroNano.

Referências

1. H.M.C. Azeredo; D. de Britto; O.B.G. Assis Chitosan Edible Films and Coatings: A Review. In: S.P, Davis Ed. *Chitosan: Manufacture, Properties and Usage*. Chap 30. Nova Publisher Inc., New York, NY, 2011, pp. 179-194.
2. Olabarieta, I.; PhD Thesis, Kungliga Tekniska Högskolan University, Stockholm, Sweden, 2005.
3. Y-L. Liu; Y-H. Su; K-R. Lee; J-Y. Lai. *Membr. Sci.* 2005, 251, 233.
4. W.J. van Ooij; S. Eufinger; S. Guo *Plasma Chem. Plasma Proc.*, 1997, 17, 123.