

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](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

### **Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

### **Comitê de Publicações da Embrapa Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira 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.



---

## CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA DE FILMES DE DERIVADOS DE QUITOSANA POR AFM E MEV

---

Douglas de Britto; Rubens Bernades-Filho; Odilio B.G. Assis

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

**Projeto Componente: PC3**

**Plano de Ação: 3**

---

### Resumo

Filmes processados a partir de quitosana alcalinizada e de sais quaternizados (solúveis em meio neutro) foram avaliados por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV) com respeito à suas características superficiais em função de diversas composições.

**Palavras-chave:** quitosana, derivados hidrossolúveis, análise superficial, microscopia

---

---

### Introdução

Quitosana e seus sais quaternários solúveis em água formam filmes de interesse para a confecção de embalagens e para o revestimento de frutas in natura ou minimamente processadas. Quitosana consiste em um polissacarídeo obtido através da desacetilação da quitina e com estrutura básica formada por constituída de unidades repetitivas de glucosamina, muito similar àquela da celulose. Devido às suas propriedades particulares, quitosana e seus derivados vêm sendo aplicados em diversas áreas como a farmacêutica, alimentícia, tratamento de água e na agroindústria.

A quitosana e seus derivados apresentam alta capacidade filmogênica e tem ação como fungicida biodegradável além de manter a integridade estrutural e minimizar o escurecimento enzimático quando aplicado em frutos. A quitosana comercial é contudo, solúvel somente em meio ácido o que representa uma limitação para aplicações mais amplas. 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 [1], gerando assim um polieletrólito com características catiônicas

independente do pH do meio. No presente trabalho, avaliamos as propriedades superficiais de filmes processados a partir de derivados quaternizados de quitosana por microscopia de força atômica (AFM) e por microscopia eletrônica de varredura (MEV).

---

### 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 conforme descrito em Britto & Assis, [1]. 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 análises morfológicas foram realizadas diretamente sobre os filmes usando um AFM (Dimension V da Veeco) em áreas aleatórias de 5.0µm x 5.0µm. Amostras depositadas com ouro foram também analisadas por MEV, equipamento LEO 440 da Leica-Zeiss.

## Resultados e discussão

Os filmes de quitosana processados por casting, de um modo geral, são relativamente homogêneos e apresentam baixa rugosidade. Observa-se nas áreas escaneadas a uma pequena densidade de poros de diâmetros próximos a  $0,25\mu\text{m}$  e profundidade não superior a  $15\text{ nm}$  (Fig 1a). A homogeneidade dos filmes pode ser depreendida pelos valores de RMS e Ra obtidos nas varreduras (área de  $5\times 5\mu\text{m}$ ), cujos valores estão dispostos na Tabela 1. Esses valores são similares aos encontrados na literatura [2].

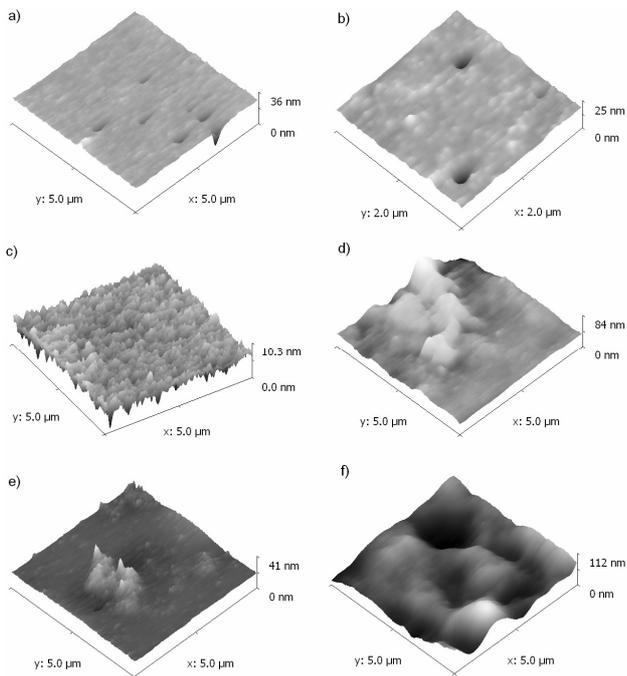


Figura 1. Imagens topográficas de AFM obtidas em filmes de quitosana (a) e (b); ButDMC (c); OctDMC (d); DodecDMC (e) e (f); TMC (g).

Esperava-se que o derivado ButDMC (Fig 1c) apresentasse uma rugosidade superior a da quitosana embora os valores medidos indica que esta é inferior (Tabela 1). Este resultado pode ser explicado ao considerar que o cálculo da rugosidade é realizado em toda a área varrida e a superfície do ButDMC mostrou-se composta de pequenas variações de altura, com componente não superiores a  $10\text{ nm}$ . Para o filme de quitosana, apesar da superfície aparentemente homogênea, pontos isolados com alturas próximas a  $30\text{ nm}$  integram a área, interferindo nos dados finais de determinação da rugosidade. O derivado ButDMC é mais hidrofóbico e menos solúvel que a quitosana

fazendo que sua distribuição sobre a superfície polar assumia uma distribuição altamente irregular. O derivado DodecDMC, que possui cadeia com 12 carbonos, tem comportamento similar. Esses filmes apresentam grandes aglomerados dispersos na superfície (Fig. 1e).

A análise das superfícies por MEV (Figura 2) revela características mais gerais da superfície. Vemos que nos derivados ButDMC e OctDMC um acúmulo de material indicando a baixa dispersão do polímero (Figs 2a e 2b, respectivamente). Em menor intensidade, frações insolúveis também são observadas no filme de DodecDMC (Fig. 2c). Neste, pequenos aglomerados são observados ao longo de toda a superfície, formando um padrão regular.

Esses resultados são importantes do ponto de vista de aplicações como coberturas de frutas. Polímeros com baixa solubilidade tende a formar filmes irregulares, fazendo com que o revestimento não se dê de forma regular, reduzindo a eficiência de proteção [3].

Tabela 1. Dados de rugosidade das diversas superfícies a partir de análises por AFM.

Amostra	RMS (nm)	Ra (nm)
Quitosana	1.40	0.75
ButDMC	1.04	0.81
OctDMC	8.59	5.93
DodecDMC	2.83	1.72
TMC	17.6	13.5

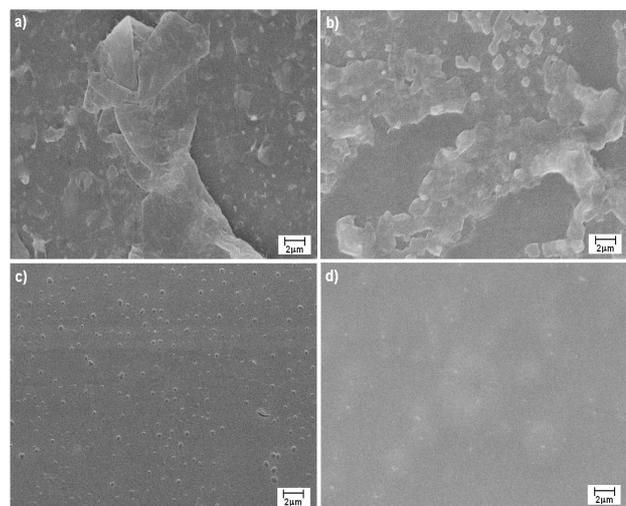


Figura 2. Imagens por MEV de filmes de a) TMC b) ButDMC; c) OctDMC; e d) DodecDMC depositados sobre lâmina de vidro

---

## Conclusões

---

A partir dos resultados preliminares da observação da superfície de filmes de quitosana e de suas alterações químicas, concluímos que os derivados ButDMC e o OctDMC não apresentam-se apropriados para serem aplicados como revestimentos ou para a confecção de filmes finos em função da irregularidade da distribuição de material na forma de filme. Avaliação prática, em condições reais de revestimento sobre frutos, deverá ser conduzida para termos uma melhor avaliação da aplicabilidade desses derivados e seus potenciais como revestimentos comestíveis protetores.

---

---

## Agradecimentos

---

CNPQ, FINEP, EMBRAPA (Rede AgroNano)

---

## Referências

---

1. D. de Britto; O.B.G. Assis *Carbohydr. Polymers* 2007, 69, 305-310.
  2. Z.H. Zheng; Y.J. Wei; G. Wang; A.J. Wang; Q. Ao; Y.D. Gong; X.F. Zhang *J. Bioactive Compatible Polym.* 2009, 24, 63–82.
  3. W.Y. Choi; H.J. Park; D.J. Ahn; J. Lee; C.Y. Lee *J. Food Sci.* 2002, 67, 2668-2672.
-