

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.



NOVOS BIONANOCOMPÓSITOS BASEADOS EM AMIDO E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2$

Vinícius E. Lima^{a,b}, Francys K. V. Moreira^{b,c}, José M. Marconcini^b e Luiz H. C. Mattoso^{b,*}

a - Departamento de Engenharia de Materiais, DEMA, UFSCar, São Carlos-SP, Brasil.

b - Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, LNNA, Embrapa Instrumentação, CNPDIA, São Carlos-SP, Brasil. *mattoso@cnpdia.embrapa.br.

c - Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil.

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 4

Resumo

O presente estudo reporta a síntese de nanopartículas de hidróxido duplo lamelar do tipo $Mg_{(1-x)}Al_x(OH)_2$ e a sua incorporação em filmes de amido. A incorporação de nanopartículas resultou numa redução das propriedades mecânicas analisadas, com exceção ao módulo elástico, como verificado por ensaios uniaxiais de tração. Este comportamento foi associado à aglomeração interpartícula na matriz. Os resultados denotam que novas estratégias de dispersão devem ser buscadas para explorar o potencial desta promissora classe de nanopartículas em matrizes biodegradáveis.

Palavras-chave: Hidróxido duplo lamelar, Amido, Bionanocompósitos, filmes biodegradáveis.

Introdução

O uso e o descarte inapropriado de embalagens plásticas não biodegradáveis representam um grande entrave para a sustentabilidade [1]. Neste contexto, uma opção viável para desenvolver materiais ecologicamente corretos é o amido, um biopolímero semicristalino formado por cadeias de D-glicopiranosose. O amido apresenta custo atrativo, boa disponibilidade e processabilidade compatível para fabricação de embalagens [2]. Todavia, materiais baseados em amido apresentam propriedades mecânicas e de barreiras inferiores se comparadas a diversos polímeros comerciais. Uma alternativa para contornar esta limitação é a preparação de bionanocompósitos, os quais podem ser desenvolvidos pela adição de nanopartículas eco-compatíveis em matrizes de amido de forma a modificar suas propriedades.

Hidróxidos Duplos Lamelares (HDL) são uma nova classe de partículas bidimensionais com enorme

potencial para aplicações em nanotecnologia [3]. Sua estrutura cristalina tem como base uma cela unitária do tipo brucita, $Mg(OH)_2$, que geram lamelas por empilhamento de unidades octaédricas $Mg(OH)_6$. Substituição isomórfica dos metais bivalentes (M^{2+}) por espécies trivalentes (M^{3+}) induzem cargas positivas nestas lamelas, as quais são balanceadas por ânions interlamelares (A^n) [3]. Também conhecidos como “argilas aniônicas sintéticas” os HDL são descritos pela fórmula geral $M^{2+}_{(1-x)}M^{3+}_x(OH)_2.(A^n)_{x/n}$ e apresentam importantes características para nanocompósitos, tais como toxicidade nula, elevada área superficial, capacidade de troca iônica, e maior efeito de reforço devido ao elevado número de lamelas por nanopartícula [4].

Uma primeira demonstração do efeito de reforço de HDL em filmes de amido é reportada neste estudo. Para tanto, foi sintetizado o HDL de composição $Mg_{0.2}Al_{0.8}(OH)_2$ (doravante HDL-MgAl). Os filmes foram preparados via *casting* e caracterizados por ensaios uniaxiais de tração.

Materiais e métodos

Materiais. Neste trabalho foi utilizado amido de milho (Corn Products). Os demais reagentes utilizados foram de pureza analítica.

Síntese do HDL-MgAl. O HDL foi sintetizado por reação de co-precipitação à alta supersaturação [3]. Soluções mistas de Mg^{2+} e Al^{3+} foram gotejadas a uma taxa constante em um reator contendo solução NaOH para precipitação da fase HDL. Após completa injeção, o produto sólido foi envelhecido por 1 hora sob as mesmas condições. Este foi recuperado por centrifugação e secado por liofilização.

Preparação dos filmes. Dispersões aquosas de HDL foram adicionadas em soluções aquosas de amido (1%) desestruturado para resultar nas frações mássicas de nanopartículas nos filmes de 1 e 5%. A estas misturas foi adicionado plastificante glicerol na concentração de 30%. A mistura final foi mantida sob agitação durante 1 hora. Os filmes foram obtidos por *casting* das misturas em suportes de poli(tetra-fluor etileno) e secagem por evaporação à 35°C.

Técnicas de caracterização. Fases cristalinas foram investigadas por Difractometria de Raios-X (DRX) em um difratômetro XRD6000 (Shimadzu) operando com radiação CuK_{α} ($\lambda = 0,154$ nm) e velocidade de varredura de $2^{\circ} \cdot \text{min}^{-1}$. O tamanho das partículas foi estimado por Espalhamento Dinâmico de Luz (EDL) em um aparelho NanoZS Zen 3600 (Malvern Instruments Inc.) equipado com laser de comprimento de onda em 633 nm. As propriedades mecânicas de tração foram determinadas utilizando uma máquina universal de ensaios mecânicos EMIC DL-3000 acoplada a uma célula de carga de 50 kgf, através da norma ASTM D882-09.

Resultados e discussão

Inicialmente, a amostra de HDL-MgAl foi caracterizada por DRX, Fig. 1. Nota-se a ocorrência de intensos picos em $2\theta \approx 10,8^{\circ}$ e $2\theta \approx 21,3^{\circ}$, associados às reflexões basais das famílias de planos (003) e (006), respectivamente, as quais são típicas da estrutura cristalina dos HDL [3,4]. Este resultado indica que o HDL-MgAl com fase pura foi sintetizado por co-precipitação com sucesso.

A Fig. 2 mostra a distribuição de tamanho para este material, a qual foi obtida por EDL. É possível observar que a distribuição apresentou valores na escala nanométrica, denotando que, além da fase cristalina confirmada, o HDL-MgAl se constituiu como nanopartículas.

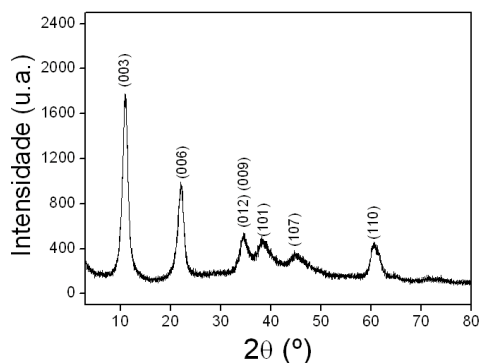


Fig. 1. Perfil de DRX do HDL sintetizado.

Além disso, a distribuição foi monomodal, indicando um crescimento homogêneo dos cristais. O HDL-MgAl apresentou tamanho médio de aproximadamente 200 nm.

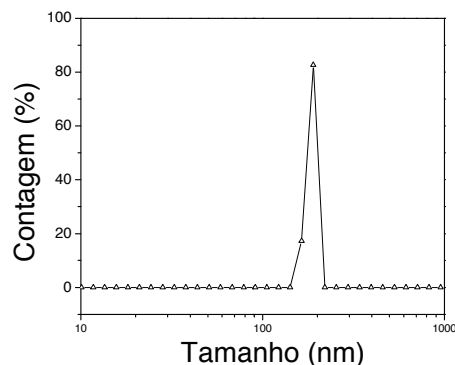


Fig. 2. Distribuição do tamanho de partículas obtidas por EDL para o HDL-MgAl.

A aparência dos filmes de amido incorporados com hidróxido duplo é ilustrada na Fig. 3. Pode ser verificado que a adição das nanopartículas não alterou a transparência dos filmes.



Fig. 3. Ilustração dos filmes de amido com (a) 0% (b) 1% e (c) 5% de HDL.

As propriedades mecânicas módulo elástico (E) e resistência à tração (σ_T) para os bionanocompósitos são mostradas na Fig. 4. A incorporação de 1% de HDL no filme contendo 30% de glicerol resultou num aumento de E de 27 MPa para 51MPa, Fig. 4b. Com o aumento da concentração de HDL para 5% o valor de E diminuiu, sendo comparável ao módulo

do filme não reforçado. Os filmes sem plastificante apresentaram valores de E similares, Fig. 4a.

Os dados mostraram que os valores σ_T diminuíram pela incorporação de HDL, independentemente do teor de plastificante, indicando que as nanopartículas tornaram os filmes menos resistentes e com menor alongação. A alongação dos filmes foi pouco alterada pela adição de HDL, situando-se em torno de 2,5 e 25%, para as concentrações de glicerol de 0 e 30%, respectivamente.

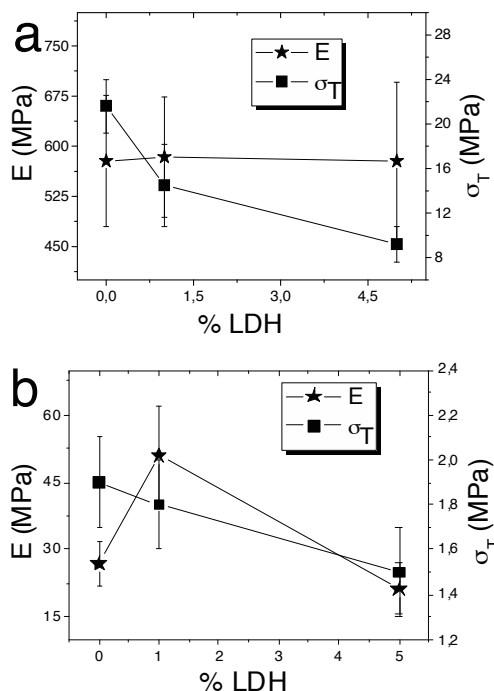


Fig. 4. Propriedades mecânicas para filmes de amido com (a) 0% e (b) 30% de glicerol.

As propriedades mecânicas dos bionanocompósitos amido/HDL-MgAl são um reflexo das interações interfaciais existentes no material, o que é favorecido pela elevada área superficial das nanopartículas e pela efetiva dispersão das mesmas na matriz [5]. Tais interações podem reduzir a mobilidade estrutural do amido, alterando as propriedades mecânicas do filme.

Uma possível explicação para o comportamento mecânico obtido reside no maior número de lamelas, passíveis de exfoliação, presentes na estrutura do HDL, se comparado a uma argila natural [6]. Neste caso, uma porcentagem diminuta de HDL seria suficiente para incrementar as propriedades mecânicas do filme. Portanto, a adição excessiva de HDL pôde ter resultado numa aglomeração interpartícula, diminuindo a área interfacial partícula-matriz e criando defeitos na estrutura dos filmes.

É possível sugerir então que um efeito de aglomeração ocorreu nos bionanocompósitos,

especialmente naqueles sem plastificante, haja vista os decréscimos em σ_T . Concentrações de HDL-MgAl de 1% em massa, ou menos, podem resultar em um efeito de reforço mais pronunciado nos filmes de amido, e isto será investigado nas próximas etapas do trabalho.

Os resultados deste estudo inicial revelam que o procedimento de preparação dos bionanocompósitos ainda precisa ser otimizado. Uma das estratégias que serão exploradas futuramente será a modificação superficial dos HDL com amidos aniônicos para melhorar a compatibilidade entre os filmes de amido e estas nanopartículas.

Conclusões

Filmes bionanocompósitos foram preparados com amido e nanopartículas de HDL-MgAl neste trabalho. Com ressalva ao módulo elástico, as propriedades estudadas dos filmes diminuíram pela adição do HDL, comportamento este, associado à aglomeração das nanopartículas no material. Desta forma estudos focados em novas estratégias de dispersão e compatibilização serão realizados para explorar o potencial desta promissora classe de nanopartículas em matrizes biodegradáveis.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, FINEP/MCT, EMBRAPA, CAPES e FAPESP (Processo No. 2010/11584-5) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo.

Referências

1. G. Robertson, *Environmentally compatible food packaging*, E. Chiellini, Ed., CRC Press, Cambridge, 2008.
2. BeMiller, J.; Whistler, R. *Starch: Chemistry and Technology*, 3ª Ed., Academic Press, Elsevier, 2009.
3. D. G. Evans; R. C. T., *Struct. and Bond.*, 2006, 119, 1–87.
4. F. Cavani; F. Trifirò; A. Vaccani, *Catal. Today*, 1991, 173–301.
5. A. Yasutake; S. Aisawa.; S. Takahashi; H. Hirahara; E. Narita, *J. Phys. Chem. Solids*, 2008, 69, 1545 – 1546.
6. F. R Costa; A. Leuteritz.; U. Wagenknecht; J D. Jehnichen; L. Häußler; G. Heinrich, *Appl. Clay Sci.*, 2008, 38, 153 – 164.