

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.



ANÁLISE TÉRMICA E MECÂNICA DE FILMES DE HIDROXIPROPIL METILCELOSE REFORÇADO COM NANOPARTÍCULAS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA

Douglas de Britto¹, Márcia R. de Moura², Fauze A. Aouda³, Luiz H.C. Mattoso¹, Odílio B.G. Assis¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação.

²Laboratório de Nanomedicina e Nanotoxicologia (LNN), IFSC - USP.

³Instituto de Química, UNESP. * britto@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 5

Resumo

Neste trabalho, nanopartículas de N,N,N-trimetilquitosana e tripolifosfato foram preparadas e incorporadas em filme de hidroxipropil metilcelulose (HPMC) em diferentes razões. Os filmes foram caracterizados por Análise Termogravimétrica (TG), Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Análise Mecânica Dinâmica (DMA). Valores típicos foram: tensão de ruptura: ~60 MPa x ~30 MPa) e alongamento (~3% x ~13%) para HPMC com NP x HPMC pura. Valores de temperatura de transição vítrea foram 158,37°C (HPMC com NP) e 156,35°C (HPMC pura).

Palavras-chave: Filmes comestíveis, propriedades mecânicas, termogravimetria, nanopartículas

Introdução

Os polissacarídeos são uma alternativa promissora ao mercado de embalagens e filmes comestíveis devido a sua biodegradabilidade e vêm trazendo bons resultados às demandas do mercado atual. No entanto, comparados aos filmes sintéticos, um dos desafios é melhorar suas propriedades mecânicas e diminuir sua hidrofobicidade. Ao mesmo tempo em que filmes de polissacarídeos podem ter alta permeabilidade ao vapor de água, interferindo na qualidade do produto, a água atua também como plastificante que interfere grandemente nas propriedades mecânicas dos filmes. Geralmente, modificações por *crosslinking* e derivatização dos polímeros naturais aumentam suas aplicações. Recentemente, nanocompósitos de polissacarídeos têm fornecido dados promissores [1]. A combinação dos polissacarídeos hidroxipropil metilcelulose (HPMC) e nanopartículas (NP) de

quitosana para formação de nanocompósito têm gerado dados promissores.

No presente trabalho, foram determinadas as propriedades termomecânicas de nanocompósitos de HPMC com nanopartículas de N,N,N-trimetilquitosana (TMC).

Materiais e métodos

Síntese das nanopartículas de TMC-TPP

A TMC foi obtida pela metilação da quitosana com dimetilsulfato a 70°C. A sequência de reação consiste em agitar uma suspensão de 1,0 g de quitosana (0,005 mol) em 16 mL de dimetilsulfato e 4 mL de água deionizada em meio básico. Detalhes do processo de metilação e da caracterização de derivativos estão disponíveis na literatura [2,3]. As nanopartículas foram obtidas pelo procedimento relatado por Moura et al. [4]. O processo consiste em uma adição contínua de sódio TPP (a uma taxa

de 1 mL/min) em solução aquosa TMC. O processo ocorre à temperatura ambiente utilizando um homogeneizador (PT Polytron 3000 - Brinkmann) a 6000 rpm.

Preparação dos nanocompósitos por casting

A solução de HPMC foi preparada dissolvendo 3 g de HPMC em 100 mL de água destilada sob agitação magnética por 12 h. A esta solução filmogênica, a suspensão de NPs TMC-TPP preparada no item anterior foi adicionada sob agitação contínua. Após, os frascos foram deixados em repouso por 6 h. para desgaseificar e prevenir a formação de microbolhas nos filmes. As soluções foram então vertidas sobre uma placa de vidro (30 x 30 cm), vedada com Mylar (película de poliéster, DuPont, Hopewell, Virgínia, E.U.A.) para a formação do filme por *casting*. Após a secagem, a película Mylar foi removida e os filmes condicionados em sacos plásticos em condições ambiente: 23°C e 30% UR.

Caracterização dos nanocompósitos

A Análise Termogravimétrica (TGA) foi realizada em um equipamento TGA500 da TA Instruments (7 mg de amostra, atmosfera de nitrogênio, fluxo de 60 mL / min). A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) foi realizada em um equipamento DSC Q100 da TA Instruments (7 mg de amostra, atmosfera de nitrogênio, fluxo de 60 mL / min). A Análise Mecânica Dinâmica (DMA) foi realizada em um equipamento DMA 2930 da TA Instruments (corpo de prova: 55 x 5 x 0.03mm, modo: tensão em filme, taxa de aquecimento: 5°C / min, amplitude: 20µm e frequência: 5 Hz).

Resultados e discussão

As curvas TG das amostras de HPMC pura e HPMC com NP mostram (Fig. 1) que a temperatura de máxima degradação praticamente não sofreu variação, ficando respectivamente em 352,13 e 352,10°C. Já, a temperatura em que ocorre 10% de perda de massa ($T_{10\%}$) teve diferenças significativas, ficando em 319,60 °C para a amostra com NP e 324,85°C para a amostra de HPMC pura. Desta forma, a adição de NP tornou o filme de HPMC um pouco menos estável quanto à temperatura de degradação.

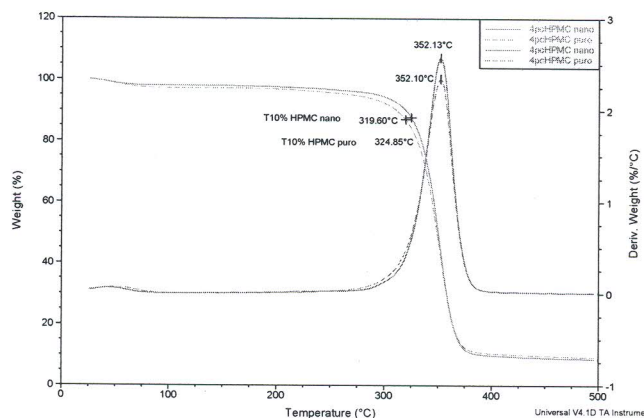


Figura 1. Curvas TG para as amostras de HPMC pura e HPMC contendo nanopartículas de TMC-TPP.

Os dados de DSC revelam que na primeira varredura de temperatura ocorre acomodação das cadeias poliméricas, gerando picos que não se repetem da segunda varredura de temperatura (Fig. 2). A análise revela também que a adição de NP aumentou a temperatura de transição vítrea (158,37°C), envolvendo mais calor (0,03280W/g) quando comparado à amostra de HPMC pura (156,35°C; 0,02890W/g). A curva de DSC mostra também outras transições em cerca de -25 e 40°C referentes a outros tipos de transição que foram visualizadas melhor na análise DMA a seguir.

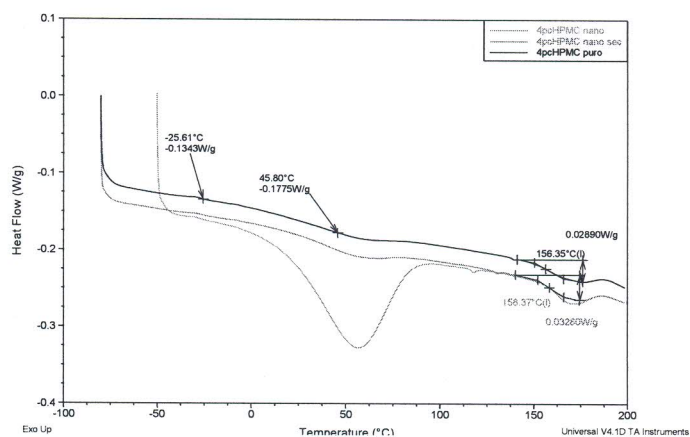


Figura 2. Curvas DSC para as amostras de HPMC pura e HPMC contendo nanopartículas de TMC-TPP.

A análise de DMA mostrou que os filmes de HPMC com NP incorporadas são mais resistentes, apresentando maiores valores de tensão de ruptura (~60 MPa x ~30 MPa) e menor alongamento (~3% x ~13%), (Fig. 3). De fato, as NPs aumentam a interação entre as cadeias, conferindo maior resistência mecânica ao filme.

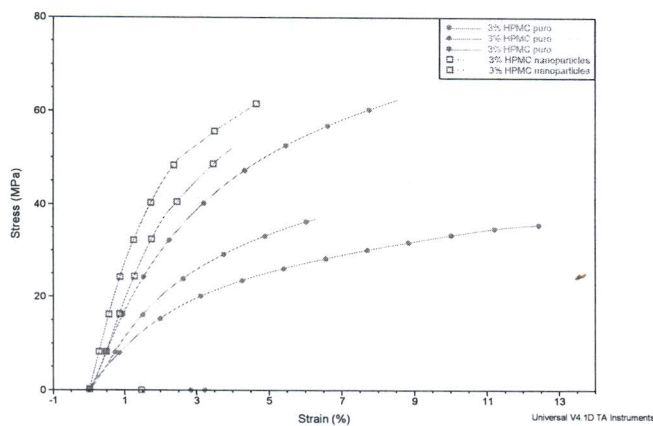


Figura 3. Curvas típicas de DMA (tensão x deformação) para as amostras de HPMC pura e HPMC contendo nanopartículas de TMC-TPP.

A varredura dinâmica da temperatura (Fig. 4) confirmou a posição da temperatura de transição vítrea detectada inicialmente na análise DSC. Isto é confirmado pelo decaimento de cerca de 3 ordens de grandeza na escala do *storage modulus* em que o filme passa do estado vítreo para o estado borrachoso. Os valores foram 169,09°C para o filme de HPMC puro e 168,31°C para o filme de HPMC incorporado com NP, de acordo com a curva Tan delta. Os valores estão muito próximos entre si o que previne de elaborarmos alguma explicação para esta diferença.

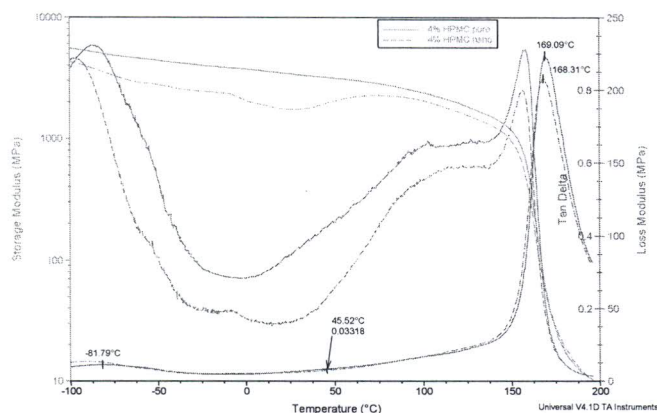


Figura 4. Curvas típicas de DMA (dinâmica: 5°C/mim, amplitude: 20µm e frequência: 5 Hz) para filmes de HPMC pura e HPMC contendo nanopartículas de TMC-TPP.

Comparando-se estes valores com os valores de transição vítrea pela análise DSC, a diferença de cerca de 10°C é perfeitamente aceitável, visto que são técnicas com diferentes princípios de análise. A curva de tan delta mostra também outras transições secundárias, conforme visto na análise DMA,

contudo com valores bem diferentes aos encontrado pela outra técnica.

Conclusões

A análise térmica mostrou que a incorporação de NP à matriz polimérica de HPMC influenciou as suas propriedades. As maiores diferenças foram quanto à resistência mecânica e aos valores da temperatura de transição vítrea. Assim, a incorporação de NP de TMC-TPP para liberação controlada de substância é plausível.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPQ, CAPES, EMBRAPA (Rede AgroNano), FINEP e FAPESP pela concessão de bolsa e de recursos.

Referências

1. M.R. Moura; R.J. Avena-Bustillos; T.H. McHugh; J.M. Krochta; L.H.C. Mattoso *J. Food Sci.* 2008, 73(7), N31-N37.
2. D. de Britto; O.B.G. Assis *Intern. J. Biological Macrom.* 2007, 41(2), 198-203.
3. D. de Britto; R.C. Goy; S.P. Campana-Filho, O.B.G. Assis *Inter. J. Carbohydrate Chem.* 2011, 2011, 1-11.
4. M.R. Moura; F.A. Aouada; R.J. Avena-Bustillos; T.H. McHugh; J.M. Krochta; L.H.C. Mattoso *J. Food Engin.* 2009, 92(4), 448-453.