

**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.

© Embrapa 2012



AVALIAÇÃO TÉRMICA POR TERMOGRAVIMETRIA DE NANOCOMPÓSITOS VIÁVEIS PARA APLICAÇÃO EM EMBALAGENS

Fauze A. Aouada^{1,2*}, Luiz H. C. Mattoso², Elson Longo¹

¹Laboratório Interdisciplinar de Eletroquímica e Cerâmica (LIEC), Instituto de Química, Universidade Estadual Paulista, 14801-907, Araraquara, SP; ²Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, 13560-970, São Carlos, SP. * faouada@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA5

Resumo

Neste trabalho foi investigado o efeito da adição argila laponita na estabilidade térmica de nanocompósitos baseados em amido termoplástico (ATP). Para isso, foram calculados os valores de temperatura de degradação (T_d) e energia envolvida na decomposição das amostras por meio da técnica termogravimétrica TG. Os resultados indicaram aumento de aproximadamente 25 °C na T_d quando a argila laponita foi incorporada. Uma vez que a temperatura utilizada no processamento de materiais é uma etapa crítica, esse incremento térmico pode ser muito atrativo para a área industrial.

Palavras-chave: argila laponita; amido termoplástico; estabilidade térmica; TGA; energia de decomposição.

Publicações relacionadas

Fauze A. Aouada, Luiz H. C. Mattoso, Elson Longo. A simple procedure for the preparation of laponite and thermoplastic starch nanocomposites: Structural, mechanical, and thermal characterizations. *Journal of Thermoplastic Composite*, 2012, *In Press*.

Fauze A. Aouada, Luiz H. C. Mattoso, Elson Longo. Improvement in thermal stability of the nanocomposites by adding of the laponite clay. Apresentado no SBPMat 2011 como pôster.

Introdução

Na termogravimetria (TG), o parâmetro medido é a massa, isto é, detecta-se, utilizando uma termobalança, o ganho ou perda de massa que ocorre na amostra em função de uma variação de temperatura, ou tempo, (a temperatura constante). Na termogravimetria derivada (DTG), as curvas são registradas a partir das curvas TG e correspondem à derivada primeira da variação de massa em relação ao tempo, que é registrada em função da temperatura ou do tempo; ou ainda, à derivada primeira da variação de massa em relação à temperatura que é registrada em função da

temperatura ou do tempo. Dessa forma, independentemente do caso, a curva resultante é a derivada primeira da curva TG [1].

Por meio de técnicas termogravimétricas é possível conhecer as alterações que o aquecimento pode provocar na massa das substâncias, permitindo estabelecer a faixa de temperatura em que elas adquirem composição química, fixa, definida e constante, a temperatura em que começam a se decompor, acompanhar o andamento de reações de desidratação, oxidação, combustão, etc [2].

Este trabalho teve como objetivo avaliar o efeito da incorporação da argila laponita na estabilidade

térmica dos nanocompósitos de amido termoplástico (ATP) por meio de medidas termogravimétricas TG. Visto que esse parâmetro é extremamente importante quando se visa o processamento industrial de termoplásticos.

Materiais e métodos

Os detalhes experimentais da síntese dos nanocompósitos estudados aqui foram recentemente publicados [3]. Em síntese, os nanocompósitos baseados em ATP contendo diferentes teores de argila laponita foram sintetizados a partir da combinação das seguintes técnicas de preparação de nanocompósitos: 1) intercalação em solução e 2) processamento no estado fundido utilizando um misturador intensivo.

As análises termogravimétricas (termogravimetria) foram realizadas em um equipamento TGA TA Instruments modelo Q-500. Aproximadamente 7 mg de amostra foi depositada em um porta amostra de platina e aquecidas utilizando uma taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, a uma vazão controlada de N_2 de 60 mL min^{-1} .

A energia envolvida na decomposição (E_d) das amostras foi calculada a partir das curvas de TG utilizando o método de integral adaptado de Horowitz e colaboradores [4], como mostrado na Equação (1):

$$\ln[\ln(1 - \alpha)^{-1}] = \frac{E_d \theta}{RT_{ini}^2} \quad (1)$$

onde α é a fração decomposta, T_{ini} é a temperatura inicial de decomposição, θ is $T - T_{ini}$, e R é a constante universal dos gases.

Resultados e discussão

A termogravimetria é uma convencional e poderosa técnica de análise térmica e vem sendo empregada para estudar a estabilidade térmica de nanocompósitos.

Na Fig. 1 são apresentadas curvas TG e DTG para os nanocompósitos baseados em ATP e argila laponita obtidos com diferentes teores de argila. A curva de DTG é muito útil nos casos em que o registro de TG apresenta sobreposições decorrentes do tipo de amostra ou mesmo das condições experimentais [1].

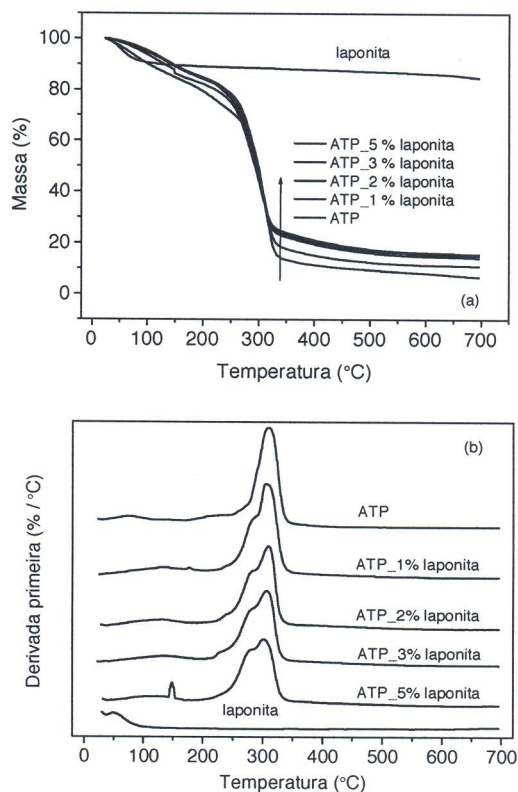


Fig. 1: Curvas (a) TG e (b) DTG obtidas utilizando taxa de aquecimento de $10\text{ }^{\circ}\text{C min}^{-1}$, vazão de nitrogênio de 60 mL min^{-1} .

Pode-se observar na Tab. 1, que ao adicionar argila, a temperatura inicial de degradação (temperatura onset ou T_d) da matriz de ATP aumentou de $175\text{ }^{\circ}\text{C}$ para aproximadamente $200\text{ }^{\circ}\text{C}$. Portanto, a presença de argila aumentou a estabilidade térmica da matriz de ATP. Comportamento similar foi observado no trabalho desenvolvido por Ning e colaboradores [5], onde os autores atribuíram essa taxa extra de energia para romper às intensas interações existentes entre a matriz de ATP-folhas de argila.

Adicionalmente, as estruturas esfoliadas da argila podem prevenir a plastificação, migração e evaporação de moléculas de água e agente plastificador. A presença da argila também pode blindar a exposição de grupamentos hidroxilas presentes na estrutura do amido, o que pode retardar sua decomposição (despolimerização) térmica.

A Tab. 1 mostra ainda uma pequena diminuição da temperatura máxima de degradação (T_d) quando aumenta-se a concentração de argila. De acordo com Baniyadi e colaboradores [6], alguns fatores podem contribuir para esse efeito. Primeiro,

as estruturas formadas por camadas de silicato poderiam sustentar o calor acumulado e acelerar o processo de degradação. Segundo, a própria argila também pode catalisar a degradação de matrizes poliméricas. Assim, a argila pode ter dois efeitos opostos na estabilidade térmica dos nanocompósitos: um efeito de barreira, que contribui para aumentar a estabilidade térmica e um efeito catalisador que pode ajudar o processo de degradação e declínio da estabilidade térmica.

Tab. 1: Parâmetros de estabilidade térmica obtidos a partir das análises de TG.

Nanocompósitos	T _{d i} (°C)	T _{d m} (°C)	T _{d f} (°C)	E _t (kJ mol ⁻¹)
ATP	174,9	310,0	353,1	1,60
ATP_1% lap	201,8	305,4	355,5	2,08
ATP_2% lap	193,1	309,7	356,6	1,89
ATP_3% lap	199,5	306,9	357,4	2,04
ATP_5% lap	195,7	301,8	357,1	1,67

A energia envolvida na decomposição (E_t), calculada a partir da inclinação das curvas obtidas $\ln [\ln (1 - \alpha)^{-1}]$ vs θ (Fig. 2), confirmou o aumento na estabilidade térmica dos nanocompósitos pela adição de argila laponita. Visto que, todos os valores de E_t dos nanocompósitos foram maiores que a energia E_t obtida para o compósito de ATP, Tab. 1.

Em outro trabalho descrito por Wang e colaboradores [7], o aumento da estabilidade térmica de nanocompósitos de ATP obtidos a partir de processamento no estado fundido foi atribuído ao alto grau de intercalação e esfoliação de argila-amido. Adicionalmente, comparado com materiais orgânicos, materiais inorgânicos apresentam melhor estabilidade térmica devido às suas configurações estruturais e fortes ligações inter- e intramolecular. Portanto, a introdução de partículas inorgânicas tem a potencialidade de melhorar a estabilidade térmica de matrizes poliméricas.

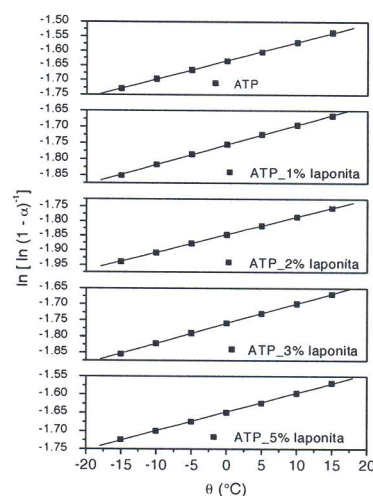


Fig. 2: Plots de $\ln [\ln (1 - \alpha)^{-1}]$ vs θ utilizados para a obtenção dos valores de E_t para os nanocompósitos de ATP e argila laponita.

Conclusões

Os resultados de termogravimetria mostraram que a adição de argila laponita aumentou a temperatura inicial de degradação da matriz de ATP de 175 °C para aproximadamente 200 °C e consequentemente sua estabilidade térmica. Portanto, a adição de argila laponita na matriz de ATP não seria um empecilho, do ponto de vista térmico, para o processamento desse material visando sua aplicação como embalagem.

Agradecimentos

FAPESP, CNPq, INCTMN, FINEP, CAPES e EMBRAPA pelo apoio financeiro.

Referências

1. E.B. Lucas; B.G. Soares; E.E.C. Monteiro, *Caracterização de Polímeros*, E-papers Serviços Editoriais Ltda., 2001.
2. S.V. Canevarolo Jr, *Técnicas de Caracterização de Polímeros*, Artliber Editora, São Paulo, 2007.
3. F.A. Aouada; L.H.C. Mattoso; E. Longo J. *Thermoplast. Compos. Mater.* 2012, *In Press*.
4. H.H. Horowitz; G. Metzger *Anal. Chem.* 1963, *35*, 1464.
5. W. Ning; Z. Xingxiang; H. Na; B. Shihe *Carbohydr. Polym.* 2009, *76*, 68.
6. H. Baniyadi, A. Ramazani; S.J. Nikkhah *Mater. Des.* 2010, *31*, 76.
7. X. Wang; X. Zhang; H. Liu; N. Wang *Starch-Starke* 2009, *61*, 489.