

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  
Nicodemus 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 Hernandez 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



---

# APLICAÇÃO DAS NANOPARTÍCULAS DE $TiO_2$ SINTETIZADAS PELO MÉTODO HIDROTÉRMICO EM NANOCOMPÓSITOS ELETROFIADOS

---

Rodrigo Guerreiro Fontoura Costa<sup>1\*</sup>, Caue Ribeiro<sup>2</sup> e Luiz Henrique Capparelli Mattoso<sup>2</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos – SP, Brasil.

<sup>2</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos-SP, 13560-970, Brasil.

\*guerreiro\_rodriogo@yahoo.com.br

Projeto Componente: PC4  
Projeto Componente: PC6

Plano de Ação: 5  
Plano de Ação: 2

---

## Resumo

Nanopartículas de  $TiO_2$  com predominância da fase rutilo e diâmetros na faixa de 40 a 100 nm foram sintetizadas através do método hidrotérmico em pH zero. Estas foram caracterizadas e incorporadas ao PVA. Os nanocompósitos de PVA/ $TiO_2$  rutilo foram eletrofiados e caracterizados por Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV), Difração de Raios-X (DRX) e Microscopia Eletrônica de Transmissão (MET). Os resultados obtidos mostraram que a incorporação das nanopartículas de  $TiO_2$  não mudaram a morfologia das fibras de PVA puro.

Palavras-chave: método hidrotérmico, nanopartículas de  $TiO_2$  rutilo, poli(álcool vinílico) (PVA), nanocompósitos, eletrofiação, nanofibras

## Publicações relacionadas

-R. G. F. Costa; C. Ribeiro; L. H. C. Mattoso in International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, São Pedro – S.P. – Brazil, 2010, 87.

---

## Introdução

---

Os polímeros eletrofiados têm sido estudados por vários autores [1-3]. Em artigo de revisão publicado pelo nosso grupo de pesquisa [4], foram apresentadas as várias aplicações desses materiais, como por exemplo, em blendas, sensores, catálise, agricultura e nanocompósitos. Dentre os nanocompósitos, um sistema muito interessante do ponto de vista tecnológico são os que possuem como carga as nanopartículas de dióxido de titânio ( $TiO_2$ ), devido à sua propriedade bactericida e,

principalmente, a sua capacidade de absorver a luz UV [5-7]. Esta última propriedade pode proteger ou diminuir a degradação dos polímeros pela luz solar.

Neste trabalho foram preparados e caracterizados nanocompósitos de PVA carregados com nanopartículas de  $TiO_2$ . Estas nanopartículas foram sintetizadas através do método hidrotérmico em pH zero com o objetivo de se obter a predominância da fase rutilo.

## Materiais e métodos

Os materiais utilizados na síntese do dióxido de titânio através do tratamento hidrotérmico foram: titânio metálico (Aldrich), peróxido de hidrogênio (Synth) e hidróxido de amônio (Chemis). O polímero usado como matriz polimérica foi o poli(álcool vinílico) (J.T. Baker, grau de hidrólise 87-89%, massa molar média = 11-31 KDa).

As nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram sintetizadas utilizando a metodologia descrita por Ribeiro *et al.* [7]. Titânio metálico foi adicionado a uma mistura de peróxido de hidrogênio e hidróxido de amônio. Esta mistura foi colocada num banho de gelo até a completa dissolução do metal. Após essa dissolução, a solução ficou na geladeira (~12 horas) obtendo-se uma solução amarela, a qual foi aquecida até o início de sua ebulição e, em seguida, colocada num banho de gelo. Este procedimento foi repetido algumas vezes. A solução, juntamente com o precipitado, foi congelada e liofilizada. Após a secagem do precipitado, este foi retirado do balão, pesado (~0,2 g) e colocado num copo de teflon com ácido nítrico ( $2 \text{ mol.L}^{-1}$ ), obtendo-se uma suspensão em  $\text{pH} = 0$ . Esta suspensão foi submetida ao tratamento hidrotérmico por 2 horas na temperatura de  $200^\circ\text{C}$  e na pressão de 14 bar.

Após o tratamento, as nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  foram separadas do sobrenadante através da centrifugação e liofilização.

Os nanocompósitos de PVA/ $\text{TiO}_2$  rutilo foram preparados utilizando-se soluções aquosas de PVA (18%) (massa seca de PVA/massa de água) carregado com  $\text{TiO}_2$  [2]. A viscosidade das soluções ficou na faixa de 0,20 Pa.s a 0,35 Pa.s e a condutividade elétrica ficou entre  $1,41 \text{ mS.cm}^{-1}$  e  $1,59 \text{ mS.cm}^{-1}$ . As condições de eletrofiliação foram:  $0,7 \text{ ml.h}^{-1}$ , 200 rpm e  $1,4 \text{ KV.cm}^{-1}$ .

Os difratogramas de raios X das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  e dos nanocompósitos de PVA/ $\text{TiO}_2$  rutilo foram obtidos utilizando-se um equipamento Rigaku modelo D Max 2500 PC (radiação  $\text{CuK}\alpha$ ). As micrografias de MET foram obtidas através de um microscópio eletrônico de transmissão da marca Philips CM 120 operando a uma voltagem de aceleração de 120 KV. Para as análises de MEV utilizou-se um microscópio eletrônico de varredura Leo 440.

## Resultados e discussão

A Fig. 1A apresenta os difratogramas de raios X de três amostras de  $\text{TiO}_2$  sintetizados pelo

método hidrotérmico em pH zero. A Fig. 1B mostra a distribuição de tamanho das mesmas nanopartículas determinada pela técnica de espalhamento dinâmico da luz (DLS).

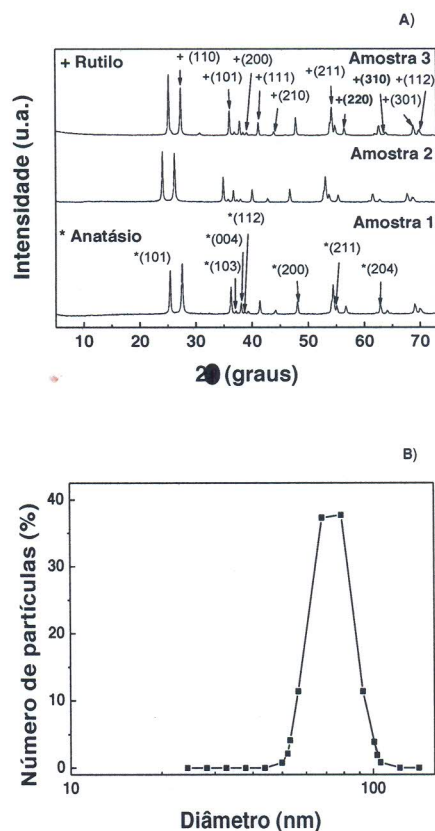


Figura 1 – A) Difratogramas das três amostras das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$ . B) Distribuição de tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  dispersas em água em  $\text{pH} = 5.6$ .

Analisando os difratogramas, observa-se a coexistência das duas fases (anatase (\*) e rutilo (+)) [7]. Nota-se também que ao se comparar o pico mais intenso relativo a cada fase nos três difratogramas, anatase pico de difração (101) e rutilo pico de difração (110) [7], observa-se que o pico relativo à fase rutilo diminui de intensidade enquanto que o da fase anatase aumenta de intensidade na amostra 3. Isto indica que nessa amostra a porcentagem de rutilo na mistura anatase-rutilo diminui, o que foi confirmado e está apresentado na Tabela 1 [8].

Na Figura 1B pode-se observar que a distribuição de tamanho das nanopartículas de  $\text{TiO}_2$  ficou entre 40 nm a 100 nm, como esperado.

Tabela 1 – Porcentagens das fases rutilo e anatase nas misturas anatase-rutilo calculadas seguindo a metodologia de Spurr e Myers [8].

	% Rutilo	% Anatase
Amostra 1	59,3	40,7
Amostra 2	58,5	41,5
Amostra 3	51,3	48,7

As micrografias obtidas por MEV (Fig. 2a, 2b) das nanofibras mostram uma morfologia uniforme indicando uma boa distribuição das nanopartículas de TiO<sub>2</sub>, o que pode ser observado mais claramente na imagem de MET (Fig. 2c).

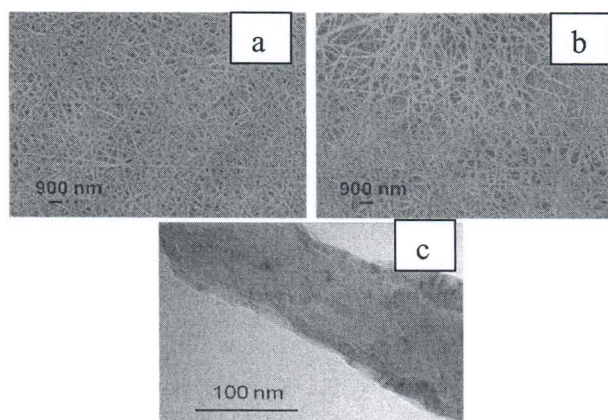


Figura 2 – Micrografias: a) MEV da nanofibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (2,5%), b) MEV da nanofibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (5%), c) MET da nanofibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (5%).

Os difratogramas das fibras de PVA e PVA/TiO<sub>2</sub> rutilo estão apresentados nas Figuras 3a,3b,3c, onde observa-se para todas as amostras que apenas o principal pico do polímero aparece ( $2\theta = 19,3^\circ$ ) [2,3], evidenciando que a presença das nanopartículas não impediu que ocorresse a cristalização do PVA. Para as fibras de PVA/TiO<sub>2</sub> rutilo (Fig. 3b, 3c) nota-se a presença do principal pico de difração da fase anatase (101) e rutilo (110), em  $2\theta = 25,5^\circ$  e  $2\theta = 28,4^\circ$  [7]. Estes resultados mostram que nas nanofibras as duas fases de TiO<sub>2</sub> também coexistem, corroborando com os difratogramas das nanopartículas (Fig. 1A).

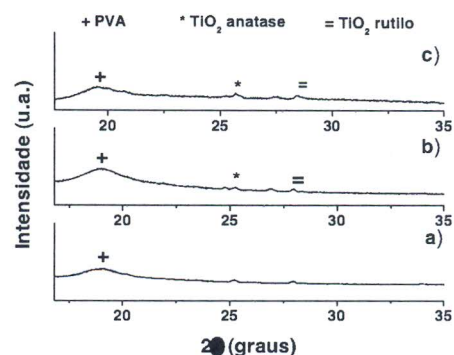


Figura 3 - Difratogramas de raios X das nanofibras: a)PVA, b)PVA/TiO<sub>2</sub> (2,5%) e c) PVA/TiO<sub>2</sub> (5%).

## Conclusões

Nanofibras uniformes de PVA/TiO<sub>2</sub> rutilo com diâmetros na faixa de 100-119 nm foram preparadas via eletrospinação. A incorporação de baixas porcentagem das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> não impediu a cristalização do polímero e não alterou a morfologia da fibra de PVA puro.

## Agradecimentos

CNPq, FINEP, FAPESP, EMBRAPA e Programa CAPES Rede Nanobiotec-Brasil (Edital CAPES 04/CII-2008) – “Projeto Avaliação de Impactos de Aplicações da Nanotecnologia no Agronegócio”.

## Referências

- [1] D. Li; Y. Xia *Adv. Mater.* 2004, *16*, 1151.
- [2] R. G. F. Costa; C. Ribeiro; L.H.C. Mattoso *J. Nanosci. Nanotechnol.* 2010, *10*, 5144.
- [3] R. G. F. Costa; C. Ribeiro; L. H. C. Mattoso *Sci. Adv. Mater.* 2010, *2*, 157.
- [4] R. G. F. Costa; J. E. Oliveira; G. F. Paula, P. H. S. Picciani; E. S. Medeiros; C. Ribeiro; L. H. C. Mattoso *Polímeros* 2012, In press.
- [5] R. G. F. Costa; C. Ribeiro; L. H. C. Mattoso in International Conference on Food and Agriculture Applications of Nanotechnologies, São Pedro, S.P. - Brazil, 2010, 87.
- [6] H. A. J. L. Mourao; V. R. Mendonça; A. R. Malagutti; C. Ribeiro, *Quím. Nova*, 2009, *32*, 2190.
- [7] C. Ribeiro; C. M. Barrado; E.R. Camargo; E. Longo; E.R. Leite *Chem. Eur. J.*, 2009, *15*, 2217.
- [8] R. A. Spurr; H. Myers *Anal. Chem.*, 1957, *29*, 760.