

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

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](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



OBTENÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE FILMES COM NANOPARTÍCULAS DE PRATA

Aline Aparecida Becaro¹, Fernanda da Cunha Puti², Elaine Cristina Paris³, José Manoel Marconcini³,
Marcos David Ferreira³

¹Doutoranda de Biotecnologia, Universidade Federal de São Carlos

²Graduação em Ciências Biológicas, Universidade Federal de São Carlos

³Pesquisador Embrapa Instrumentação Agropecuária (marcosferreira@cnpdia.embrapa.br)

Projeto Componente: PC6

Plano de Ação: 7

Resumo

Filmes com nanopartículas de prata têm sido utilizados no desenvolvimento de novos produtos recebendo atenção por sua ação antimicrobiana. Objetivou-se neste estudo obter e caracterizar filmes de polietileno de baixa densidade (PEBD) com nanopartículas de prata sendo estes caracterizados através das técnicas de difratogramas de raio X (DRX) e análises térmicas de termogravimetria (TG) e calorimetria exploratória diferencial (DSC). Os resultados mostraram que a adição de nanopartículas não alterou a estrutura dos filmes e em apenas duas amostras foi possível detectar nanopartículas de prata nas condições utilizadas.

Palavras-chave: Filmes, polietileno de baixa densidade, nanopartícula, prata.

Introdução

A nanotecnologia tem sido aplicada em produtos desenvolvidos pelo Agronegócio brasileiro, a fim de aumentar a competitividade e sustentabilidade. Para alcançar esse objetivo, a Rede Agronano vem desenvolvendo projetos transdisciplinares para agregar novas metodologias e ferramentas de nanotecnologia. Filmes nanoestruturados de diferentes materiais têm recebido atenção entre tecnologias modernas para o desenvolvimento de novos produtos por permitirem o controle de propriedades em nível molecular ^[1]. A adição de partículas nanométricas em polímeros pode apresentar um incremento em propriedades físicas e de engenharia, principalmente quando comparados com polímeros puros ou compósitos convencionais ^[2]. Nanopartículas de prata apresentam propriedades físicas, químicas e biológicas muito interessantes, apresentando também ação antimicrobiana ^[3]. Assim muitos estudos utilizando nanopartículas de prata são aplicados em processos biológicos ^[4]. Objetivou-se neste trabalho, obter e caracterizar filmes de polietileno de baixa densidade com

nanopartículas de prata para posterior uso como embalagem de alimentos.

Materiais e métodos

Concentrados de aditivos (*masterbatches*) confeccionados em polietileno de baixa densidade (PEBD) aditivados com nanopartículas de prata fornecidos pelas empresas #1 e #2 foram misturados a PEBD puro (Quattor[®]), nas proporções de 100%:0% e 50%:50%, respectivamente. Para o processamento das formulações, foi utilizado um misturador interno HAAKE PolyLab OS - RheoDrive 4 conectado a um reômetro de torque, com temperatura de 160°C, velocidade de rotação de 50rpm e tempo de mistura de 5min. As misturas obtidas foram moldadas por prensagem hidráulica com placas de aquecimento e controle de temperatura. O material permaneceu sem pressão durante 2min e em seguida foi aplicada uma força de 2ton durante 30s e após 4 ton por 30s. Os filmes obtidos foram caracterizados por difração de raios X (DRX), utilizando um difratômetro da Shimadzu XRD-6000 com radiação Cu K α , empregando-se 30 kV e 30 mA, uma velocidade de 2°C/min e 2 θ variando de 3 a 90°. As análises térmicas estudadas

foram termogravimetria (TG) e Calorimetria exploratória diferencial (DSC). Foi realizado ensaio de TG utilizando um equipamento da TA Instruments com o módulo TGA500 com $10\text{mg} \pm 0,20\text{mg}$ de amostra, atmosfera de nitrogênio de 60mL min^{-1} , razão de aquecimento de 10°C , intervalo de temperatura de 10°C a 800°C e um porta amostra de platina. Para a análise de DSC foram realizadas em um calorímetro da TA Instruments (modelo DSC Q-100), amostra com massa de $\pm 6\text{mg}$, porta amostra de alumínio e entre 10°C a 200°C sob razão de aquecimento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ e vazão de nitrogênio de $60\text{mL}/\text{min}$.

Resultados e discussão

Na Fig. 1 estão apresentados os difratogramas obtidos por DRX dos polímeros de PEBD puro e suas misturas com os *masterbatches* obtidos das empresas. De acordo com a literatura [1-2], o polietileno apresenta dois principais picos, que são característicos da fase ortorrômbica em aproximadamente $2\theta=21,5^\circ$ (110) e $2\theta=23,9^\circ$ (200), respectivamente. Pela análise das Figuras 1a-c, pode-se observar que as reflexões para esses dois planos para o filme de PEBD puro (Figura 1a) foram mantidas nos filmes produzidos com mistura de materiais (Figuras 1b e c). Para todos os casos das Figuras 1a-c, a estrutura do PEBD foi determinada como ortorrômbica de acordo com a ficha JCPDS (Internacional Center for Diffraction Data) número 53-1859. Na figura 1b, é possível notar que mesmo a mistura de 50% não sofreu alteração estrutural em longa distância no retículo cristalino, pois há a sobreposição dos gráficos, indicando a permanência do PEBD ortorrômbico. Nesta figura não foi possível verificar a presença das nanopartículas de prata, devido à concentração das mesmas estar em um limite inferior à detecção do equipamento. Pela análise da Figura 1c, pode se observar, que assim como para a Figura 1b, não houve alteração nos picos referentes ao PEBD ortorrômbico. As demais reflexões observadas na Figura 1c indicam a presença das nanopartículas de prata, confirmando a presença das mesmas no filme de PEBD obtido. Além disso, é possível verificar a presença da fase TiO_2 rutilo, que foi empregada como suporte para as nanopartículas de prata, a fim

de melhorar a dispersão destas no PEBD.

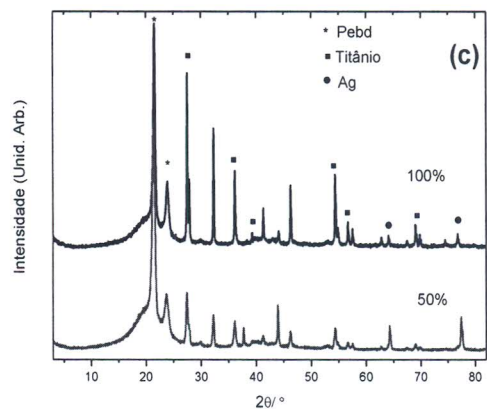
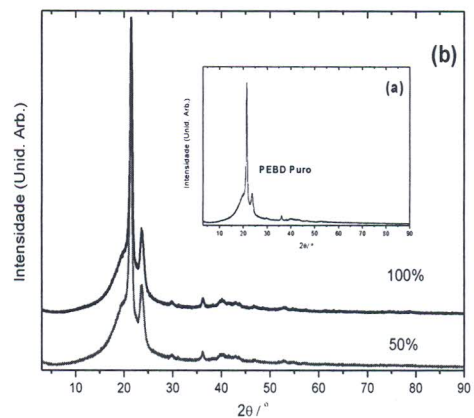


Fig. 1. Difratogramas dos filmes produzidos a partir de masterbatches comerciais: (a) PEBD, (b) #1 + PEBD na proporção 50%/50% e 100%/0 e (c) #2 + PEBD na proporção 50%/50% e 100%/0.

A Fig. 2 mostra as curvas termogravimétricas (TG/DTG) para as amostras dos diferentes materiais. Ao observar a associação das curvas TG DTG, evidenciam-se sutis variações na temperatura máxima de degradação que gira em torno de 463°C . Pode-se observar também, que os filmes analisados apresentam estabilidade térmica semelhantes, com temperatura de início de degradação em torno de 435°C , em atmosfera de nitrogênio. Os resíduos obtidos após a análise encontram-se entre 1,7 e 6,5% para as amostras, exceto pela amostra #2 100%, cujo resíduo compreende em 13,43%. A maior quantidade de resíduo obtido nas blends de #2, quando comparado com as amostras de #1, deve-se provavelmente, a maior concentração de prata administrada nos pellets fornecidos pela empresa. Esses resultados concordam com os

obtidos por DRX (Figuras 1b-c), em que é possível verificar a presença de prata nos filmes de PEBD da #2, não sendo possível esta observação para os filmes da #1.

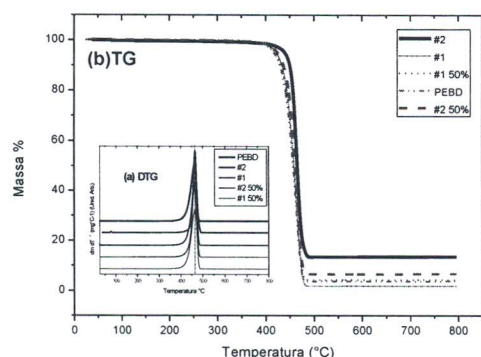


Fig. 2. Curvas TG/DTG das amostras analisadas: (a) DTG e (b) TG.

A Tabela 1 mostra os dados de variação de entalpia total, ponto de fusão e temperatura Onset dos materiais testados. O pico de fusão 105°C encontrado correspondente ao PEBD puro difere dos valores encontrados na literatura que se encontra em torno de 112°C. As blends #2 100% e #2 50% apresentam curva de fusão bimodal, devido a heterogeneidade de cristallitos presentes, com picos de fusão a 110°C e 120°C e 102°C e 118°C, respectivamente. #2 100% possui temperatura Onset consideravelmente maior quando comparado com as outras amostras. Fato, que pode ser associado ao efeito de maior concentração de nanopartículas nesta amostra, retardando o início da degradação (fusão) do filme. Os resultados provam que a incorporação das nanopartículas de prata não alterou a estrutura da matriz utilizada uma vez que os pontos de fusão das amostras são semelhantes.

Tabela 1: Resultados das análises de DSC.

| | ΔH_t (J/g) | Ponto de Fusão (°C) | | Onset (°C) |
|--------|-----------------------|------------------------|--------|---------------|
| PEBD | 105,7 | 102,81 | | 96,32 |
| #2 | 125,4 | 110,42 | 120,98 | 117,56 |
| #2 50% | 116,6 | 102,13 | 118,78 | 82,99 |
| #1 | 127,1 | 105,24 | | 98,23 |
| #1 50% | 108,2 | 103,77 | | 96,81 |

Ao analisar a variação de entalpia de fusão, que correspondente à área do pico endotérmico,

observou-se valores distintos entre as diferentes amostras. Este fato deve-se a diferença de composição entre os materiais que as compõe.

Conclusões

Com base nos resultados obtidos, pode-se concluir que o método empregado mostrou-se eficiente para a obtenção dos filmes de PEBD com nanopartículas de prata. Uma vez que, por intermédio das técnicas empregadas não foram verificadas alterações estruturais significativas na matriz de interesse (PEBD).

Agradecimentos

CNPq, CAPES/NanoBiotec, FINEP, EMBRAPA.

Referências

1. Ulman, A. *An Introduction to Ultrathin Organic Films*, Langmuir-Blodgett to Self-Assembly, Academic Press, Boston, 1991.
2. Lins, P.G., Valera, T.S.; Coelho, C.P.D.; Demarquette, N. R. *Métodos de Obtenção de Nanocompósitos de PS/argila*. 10°CBPOL, 2009.
3. E.A.B. Neto, C.R. Oliveira, V. Zucolotto, Comunicado Técnico, 99, tiragem 300, p.1-4, 2008.
4. C.S. Danna; F.C. Cabrera; E.A.P. Reis; E.R.Rudemberg. In anais do VII Congresso Brasileiro de Análise Térmica e Calorimétrica, São Pedro, 2010.
5. M. C. Gabriel, MSc., Universidade Estadual de Ponta Grossa, 2010.
6. M. Munaro, DSc. Theses, Universidade Federal do Paraná, 2007.