

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária  
Embrapa Instrumentação  
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1a edição**

1a impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## AVALIAÇÃO DO EFEITO DE PLASTIFICANTE INDUZIDO PELO GLICEROL EM FILMES DE PECTINA REFORÇADOS COM NANOPARTÍCULAS DE $Mg(OH)_2$ .

---

Lais A. de Camargo<sup>(1,2)</sup>, Francys K. V. Moreira<sup>(1,3)</sup>, José M. Marconcini<sup>(1)</sup> e Luiz H. C. Mattoso<sup>\*(1)</sup>

<sup>1</sup>Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio, LNNA, EMBRAPA-CNPDIA, São Carlos, SP, Brasil. e-mail: \*luiz.mattoso@embrapa.br

<sup>2</sup> Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP.

<sup>3</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, PPG-CEM, UFSCar, São Carlos, SP, Brasil.

Projeto Componente: PC4 Plano de Ação: PA4

---

### Resumo

O presente trabalho envolve a investigação do efeito de reforço em filmes de pectina a partir da adição de nanopartículas de  $Mg(OH)_2$  e do plastificante glicerol. Estes foram preparados por *casting*/evaporação e caracterizados por ensaio mecânico de tração, determinando módulo de elasticidade (E, GPa), resistência à tração ( $\sigma_T$ , MPa) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_R$ , %). Os filmes apresentaram-se menos rígidos e mais flexíveis em relação aos sem a adição de plastificante. A incorporação de  $Mg(OH)_2$  resultou em um efeito de reforço conforme o aumento da concentração. Assim, a adição do plastificante, em conjunto com o  $Mg(OH)_2$  resultaram em melhoras nas propriedades mecânicas destes filmes nanoestruturados.

**Palavras-chave:** Efeito de reforço, Filmes plastificados, Pectina e Nanopartículas de  $Mg(OH)_2$ .

---

### Introdução

A pectina é um biopolímero que apresenta grande potencial para a produção de embalagens biodegradáveis devido as suas propriedades benéficas a saúde. Esta é composta principalmente por cadeias helicoidais de poli( $\alpha$ -(1 $\rightarrow$ 4)-D-ácido galacturônico). Todavia, filmes de pectina apresentam desempenho mecânico inferior quando comparados aos polímeros sintéticos comerciais, o que ainda limita sua utilização como material para embalagens. Uma estratégia para contornar estas limitações e causar um efeito de reforço é a incorporação de nanopartículas de hidróxido de magnésio ( $Mg(OH)_2$ ), um dos mais simples minerais na família das argilas, na matriz de pectina afetando assim o comportamento físico deste polímero. Ainda assim, os filmes produzidos a partir de

pectina apresentam pouca flexibilidade tornando-se necessário a introdução de aditivos como plastificantes que interage com as matrizes poliméricas conferindo melhoras na maleabilidade do bionanocompósito.

O plastificante empregado deve ser compatível com o biopolímero, o qual se deseja melhorar as propriedades, e as concentrações empregadas devem ser estudadas para se obter efeitos positivos nas propriedades mecânicas. Estes são empregados para diminuir as forças intermoleculares entre as cadeias, conferindo um aumento na mobilidade molecular gerando maior flexibilidade enquanto diminui as propriedades de barreira dos filmes (KIM, et al. 2002).

Neste trabalho foi realizado o estudo do efeito de reforço para os filmes de pectina a partir da adição de nanopartículas de ( $Mg(OH)_2$ ), e do plastificante glicerol em variadas concentrações,

com a finalidade de resolver a questão da rigidez e flexibilidade do nanocompósito.

### Materiais e métodos

**Materiais.** Foi utilizada pectina cítrica com peso molecular  $170,000 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$  (CPKelco). Todos os reagentes empregados foram de pureza analítica.

**Preparação dos Filmes.** Os materiais foram preparados mediante adição de suspensões aquosas de  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  nas concentrações de 0, 0.5, 1, 2.5 e 5%, em soluções de pectina 1% (m/m) e glicerol nas concentrações mássicas de 0, 15 e 30%. Os filmes foram obtidos por *casting*/evaporação.

**Ensaio uniaxiais de tração.** A partir dos testes de tração foi determinado o módulo de elasticidade (E, GPa), resistência à tração ( $\sigma_T$ , MPa) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_B$ ,%) dos filmes segundo a norma ASTM D882-09. Os testes mecânicos foram realizados em amostras com 10 cm x 1 cm usando uma máquina universal de ensaios EMIC DL3000 (EMIC Equipamentos e Sistemas de Ensaio LTDA, Brasil), equipado com uma célula de carga de 10-50 kgf. As amostras foram pré-condicionadas a  $24 \pm 2^\circ \text{C}$  e  $50 \pm 3\%$  de umidade relativa por pelo menos 48 horas antes do teste. A velocidade de  $25 \text{ mm}\cdot\text{min}^{-1}$  foi utilizada nestas experiências.

### Resultados e discussão

As figuras seguintes apresentam as propriedades mecânicas como a resistência à tração ( $\sigma_T$ ), o módulo de elasticidade (E) e alongamento na ruptura ( $\epsilon_B$ ) dos bionanocompósito com a adição de plastificante glicerol nas concentrações de 0, 15 e 30%.

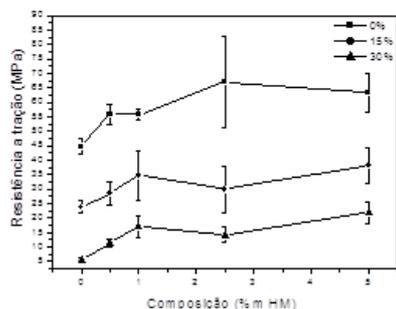


Fig. 1: Resistência à tração ( $\sigma_T$ ) para os bionanocompósitos pectina/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  plastificados com glicerol..

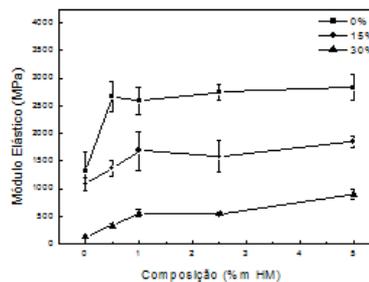


Fig. 2: Módulo elástico (E) para os bionanocompósitos pectina/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  plastificados com glicerol.

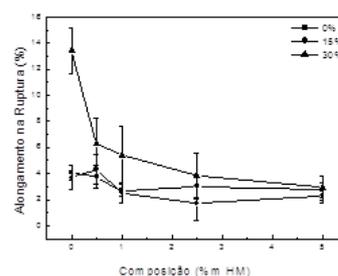


Fig. 3: Alongamento na ruptura ( $\epsilon_R$ ) para os bionanocompósitos pectina/ $\text{Mg}(\text{OH})_2$  plastificados com glicerol.

Alterações nas propriedades mecânicas foram observadas devido à incorporação das nanopartículas de HM. A  $\sigma_T$  e o E apresentaram aumento conforme maiores concentrações das nanopartículas foram adicionadas aos filmes, enquanto o  $\epsilon_R$  apresentou um decréscimo significativo. Tais resultados sugerem uma efetiva interação interfacial entre a matriz e as nanopartículas melhorando sua rigidez.

Pode-se notar que a adição do glicerol diminuiu relativamente a  $\sigma_T$  e esta diferença é mais significativa se compararmos os valores de 0 e 30%. Resultados semelhantes foram encontrados para filmes de amido de mandioca no estudo de SHIMAZU, et al. (2007) onde também ocorreu uma tendência de queda na resistência à medida que o plastificante foi adicionado, isso mesmo em teores menores ou igual a 15% (SHIMAZU, et al. 2007).

O módulo de elasticidade é um parâmetro mecânico que proporciona uma medida da rigidez do material. O glicerol é um plastificante que interage com as cadeias do polímero aumentando a mobilidade molecular e a

flexibilidade dos filmes e, portanto, modificando também sua rigidez. Assim, os valores de módulo de elasticidade para os filmes diminuíram em função da concentração de 0% a de 30% de plastificante, que está de acordo com o esperado para este parâmetro.

A partir da adição do glicerol foi possível observar um aumento no alongamento na ruptura, onde a adição de 30% de plastificante resultou em uma maior flexibilidade nos filmes.

Também foram encontrados resultados semelhantes para ambas as propriedades mecânicas estudadas nos trabalhos de HERNANDEZ-IZQUIERDO et. al (2008), onde com aumento do conteúdo de glicerol de 20% para 40%, a porcentagem de alongamento dos filmes de proteína de soja aumentaram de 1,5% a 106%. Os trabalhos de LEERAHAWONG et. al. (2012), CUQ et. al. (1997) apresentaram a mesma tendência nos resultados para a adição de plastificante em outras matrizes como proteínas musculares de lula e proteínas miofibrilares.

Assim, o aumento da concentração de plastificante produz filmes menos rígidos e mais extensíveis. Isso ocorre devido à redução na interação polímero-polímero, e há uma diminuição do número de moléculas de água em torno das unidades monoméricas à medida que aumenta a quantidade de plastificante. (LOURDIN, et al. 1996; LOURDIN, et al. 1997). Portanto formam interações do tipo ligações de hidrogênio com o polímero fazendo com que alguns sítios inicialmente ocupados pelas moléculas de água fiquem ocupados agora pelo plastificante ocorre um aumento da mobilidade da cadeia polimérica. Além disso, o nanocompósito pode se tornar mais sensível a umidade conforme aumenta a quantidade de plastificante, devido à criação de ligações de hidrogênio também entre o plastificante e água. (LOURDIN, et al. 1996; LOURDIN, et al. 1997).

Assim, a adição de  $Mg(OH)_2$  resultou em um material ligeiramente mais rígido, confirmando o efeito de reforço das nanopartículas na matriz de pectina e ao mesmo tempo mais flexíveis devido a interação do polímero com o plastificante em comparação aos filmes sem adição de glicerol.

---

## Conclusões

---

Os filmes estudados, com a adição do plastificante glicerol e das nanopartículas de  $Mg(OH)_2$ , apresentaram mudanças em suas propriedades mecânicas. Os resultados sugeriram que a interação entre a cadeia polimérica foi reduzida com a adição do plastificante, o qual interage com o polímero a partir de ligações de hidrogênio, tornando sua estrutura mais flexível. Os resultados também revelaram um efeito de reforço das nanopartículas sobre os filmes de pectina. Estes resultados mostram que a incorporação desta classe de nanopartículas e do plastificante utilizado em matrizes comestíveis possibilita maior adequação deste biopolímero para a produção de embalagens plásticas.

---

## Agradecimentos

---

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

---

## Referências

---

- ASTM D882-09. Standard test method for tensile properties of thin plastic sheeting. In: Annual Book of American Standard Testing Methods. ASTM, 2009. Philadelphia, PA.
- CUQ, B.; GONTARD, N.; CUQ, J.-L.; GUILBERT, S. Selected Functional Properties of Fish Myofibrillar Protein-Based Films As Affected by Hydrophilic Plasticizers. *Journal of Food Science*, Vol. 45, No. 3, 1997.
- HERNANDEZ-IZQUIERDO, V.M.; KROCHTA, J.M. Thermoplastic Processing of Proteins for Film Formation—A Review. *Journal of Food Science*, Vol. 73, Nr. 2, 2008.
- KIM, K.W.; KO, C.J.; PARK, H.J. Mechanical Properties, Water Vapor Permeabilities and Solubilities of Highly Carboxymethylated Starch-Based Edible Films. *Journal of Food Science*, vol. 67, Nr. 1, 2002.
- LEERAHAWONG, A.; TANAKA, M.; OKAZAKI, E.; OSAKO, K. Stability of the Physical Properties of Plasticized Edible Films from Squid (*Todarodes pacificus*) Mantle Muscle during Storage. *Journal of Food Science*, Vol. 77, Nr. 6, 2012.
- LOURDIN, D. BIZOT, H. COLONNA, P. “Antiplasticization” in starch-glycerol films?. Institut National de la Recherche Agronomique, France, 1996.
- LOURDIN, D. BIZOT, H. COLONNA, P. Influence of equilibrium relative humidity and plasticizer concentration on the water content and glass transition of starch materials. *Polymer*, Volume 38 No. 21, France, 1997.
- GONTARD, N.; GUILBERT, S.; CUQ, J.-L. Water and Glycerol as Plasticizers Affect Mechanical and Water Vapor Barrier Properties of an Edible Wheat
- Gluten Film. *Journal of Food Science*, Volume 58, No. 1, 1993.
- SHIMAZU, A. A.; MALI, S.; GROSSMANN, M. V. E. Efeitos plastificante e antiplastificante do glicerol e do sorbitol em filmes biodegradáveis de amido de mandioca. *Semina: Ciências Agrárias*, Londrina, v. 28, n. 1, p. 79-88, jan./mar. 2007