

ESTUDO COMPARATIVO DAS PROPRIEDADES RESULTANTES DE NANOPARTÍCULAS DE CELULOSE E DE AMIDO OBTIDAS POR HIDRÓLISE ÁCIDA

SANTANA, Jamille Santos^{1D}; CORREIA, Paulo Romano Cruz^{2D}; CERQUEIRA, Andressa de Oliveira^{3M}, DRUZIAN, Janice Izabel^{2PD}

¹ Universidade Federal da Bahia, UFBA, Programa de Pós-Graduação de Engenharia Química, Salvador, Bahia, Santana: jamille.santana@ufba.br

² Universidade Federal da Bahia, UFBA, Programa de Pós-Graduação de Biotecnologia/RENORBIO, Salvador, Bahia, Correia: paulo.romano85@hotmail.com.

³ Universidade Federal da Bahia, UFBA, Programa de Pós-Graduação em Ciência de Alimentos, Salvador, Bahia, Cerqueira: andressacerqueira1@hotmail.com, Druzian: janicedruzian@hotmail.com.

RESUMO

Esse trabalho teve como objetivo desenvolver nanopartículas de amido de mandioca e nanopartículas de celulose de sisal, ambas por hidrólise ácida. Essas nanopartículas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de transmissão e foi avaliada ainda a influência da adição dessas nanopartículas nas propriedades mecânicas de filmes de amido. As nanopartículas de amido apresentaram diâmetro médio de $112,02 \pm 12,04$ nm. As nanopartículas de celulose apresentaram comprimento de $266,05 \pm 55,90$ nm e diâmetro de $11,36 \pm 4,72$ nm. As nanopartículas de celulose tiveram um efeito de reforço maior nos filmes de amido do que as nanopartículas de amido. O método de hidrólise ácida foi capaz de produzir nanopartículas de amido e celulose. No entanto, quando se deseja utilizar nanopartículas como reforço para matrizes poliméricas, aquelas extraídas da celulose são mais viáveis.

PALAVRAS-CHAVE: Celulose, amido, nanopartículas, reforço.

1. INTRODUÇÃO

Partículas em escala nanométrica geralmente apresentam uma maior área superficial por unidade de massa, permitindo uma maior capacidade de auto interação, o que as torna capazes de atuar como importantes cargas de reforço mecânico em matrizes poliméricas biodegradáveis.¹

Por ser um polímero natural, biodegradável e de fonte renovável, o amido é um bom candidato para a produção de nanocristais e nanopartículas.² Ao nível molecular, o amido é composto por dois diferentes polissacarídeos de α -D-glicose: amilose e amilopectina.

Outro material que está sendo estudado como carga de reforço são as nanopartículas de celulose. A rigidez inerente e o elevado grau de cristalinidade tornam a celulose adequada para o uso como reforço em compósitos. As características que estimulam a utilização das nanopartículas de celulose como reforço em matrizes poliméricas são a sua grande área superficial específica e o elevado módulo de elasticidade.³

Entre os vários métodos para preparar nanoestruturas, a hidrólise ácida é o mais conhecido e amplamente utilizado. Este processo remove as partes amorfas, liberando cristais simples e bem definidos, num estado de suspensão coloidal.

Dessa forma, o presente trabalho teve como objetivo avaliar as características microscópicas de nanopartículas de amido e de celulose obtidas por hidrólise ácida, bem como o efeito da adição dessas estruturas nas propriedades mecânicas de filmes de amido.

2. METODOLOGIA

2.1. Obtenção das nanopartículas de amido

Inicialmente 36,725 g de amido de mandioca foram misturadas a 250 mL de H_2SO_4 (3,16 M). A mistura permaneceu em agitação orbital (100 rpm/ 40 °C/ 5 dias). Após esse período, o material foi diluído em água destilada. Foram realizadas centrifugações sucessivas (10.000 rpm/ 10 °C/ 15 min), até que o material apresentasse um pH neutro. As nanopartículas foram então submetidas a banho de ultrassom por 5 min/ 140 Hz e secas por liofilização.⁴

2.2. Obtenção das nanopartículas de celulose

Inicialmente a celulose foi extraída das fibras de sisal conforme processo descrito por Silva.⁵ O método de hidrólise com ácido sulfúrico (64% m/v) foi utilizado. A celulose foi dispersa no ácido na proporção de 15 mL.g⁻¹, em seguida a mistura foi mantida sob agitação mecânica (45 °C/ 50 min). A hidrólise foi finalizada com a diluição da suspensão em igual parte de água gelada, o material foi submetido a sucessivos ciclos de centrifugação (4400rpm/ 10 °C/ 10 min) até que o sobrenadante se apresentasse turvo. Em seguida, o sobrenadante foi recolhido e submetido à diálise durante 7 dias até pH 6. A solução contendo as nanopartículas de celulose foi sonicada (20 min/ 140 Hz) e liofilizadas.⁵

2.3. Obtenção dos filmes nanocompósitos

Foi utilizada a técnica de evaporação do solvente (casting) para a produção dos nanocompósitos.⁶ Inicialmente diluiu-se em água destilada: amido de mandioca 6% (m/v), glicerol 20% (m/m_{amido}) e as nanopartículas na concentração de 1% (m/m_{amido}). Uma formulação controle (sem adição de nanopartículas) também foi obtida. A solução foi aquecida até a temperatura de gelatinização do amido (70 °C) sob agitação manual, em seguida vertida em placa de vidro. As amostras foram secas em estufa a 32 °C por 24 h e acondicionadas em temperatura de refrigeração.

2.4. Microscopia eletrônica de transmissão - MET

As imagens das nanopartículas foram obtidas em microscópio eletrônico de transmissão (JEOL modelo EM 12130), segundo metodologia proposta por Silva.⁵ Uma gota de suspensão aquosa (0,3% m/v) contendo as nanopartículas foi depositada em uma grade de níquel (200 mesh). Após secar, a grade foi corada com acetato de uranila 2%, seca à temperatura ambiente e observada.

2.5. Propriedades mecânicas dos filmes nanocompósitos

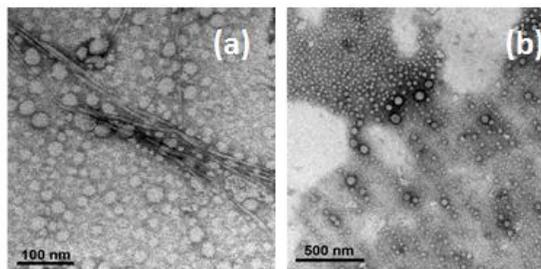
As propriedades mecânicas dos filmes foram medidas usando uma máquina universal de testes mecânicos (EMIC DL-200, Brasil) equipada com uma célula de carga de 200 N de acordo com ASTM 638-09.⁷ Os filmes cortados em tiras de 12,5 cm x 2,5 cm (comprimento x largura) foram medidos quanto à espessura e acondicionados durante 24 horas (60% UR, 23 °C). As tiras foram montadas entre as garras a uma distância de 50 mm e o teste de tração foi realizado a uma velocidade de 10 mm.min⁻¹.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1. Microscopia eletrônica de transmissão – MET

A morfologia das nanopartículas é apresentada na Figura 1. As nanopartículas obtidas partir de celulose de sisal (Figura 1-a) apresentaram um rendimento de 26 %, comprimento médio 266,05 ± 55,90 nm, diâmetro médio 11,36 ± 4,72nm e razão de espectro 25,48 ± 7,01. Foi observada ainda, a presença de aglomerados que segundo Elazzouzi-Hafraoui⁸ são justificados pela grande área superficial e fortes interações de hidrogênio presentes nestes sistemas.

Figura 1: Microscopia eletrônica de transmissão das nanopartículas de celulose (a) e de amido (b).



As nanopartículas de amido (Figura 1-b) apresentaram um formato arredondado ou oval, o que está de acordo com o trabalho de Kim⁹. Também foi possível observar a presença de aglomerados dessas nanoestruturas. Por hidrólise ácida foi obtido um rendimento de 30 %, o diâmetro médio destas nanopartículas apresentou um valor de 112,02 ± 12,04 nm.

3.3. Propriedades mecânicas

A Tabela 1 mostra a influência da adição das nanopartículas de celulose e amido nas propriedades mecânicas dos filmes de amido. O filme adicionado de nanopartículas de celulose (F_{cel}) apresentou o maior

valor de resistência máxima à tração. Cerca de 50% maior que o valor observado para o filme de controle (F_C). O alto grau de cristalinidade dessas nanoestruturas justifica esse aumento da resistência à tração dos filmes de amido.

Tabela 1: Resistência máxima à tração, alongamento e módulo de Young dos biocompósitos de amido.

Biocompósito	Resistência máxima a tração (N)	Alongamento (%)
F_C	9,4±2,63 ^b	7,2±1,40 ^a
F_{ami}	11,0±2,26 ^b	3,7±0,67 ^b
F_{Cel}	18,4±1,26 ^a	4,0±1,33 ^b

Os dados representam a média de dez determinações.

Média ± desvio padrão.

Os termos com a mesma letra em cada coluna não apresentam diferenças significativas ($p < 0,05$).

O alongamento na ruptura, que está associado à flexibilidade dos materiais, diminuiu significativamente com a adição das nanopartículas de amido (F_{ami}). Esta diminuição pode estar associada a uma maior rigidez do material, de acordo com Dai¹⁰, a diminuição da deformação nos bionanocompósitos é um fenômeno bem conhecido que está relacionado às diferenças de rigidez entre a matriz e os agentes de processamento.

O filme adicionado de nanopartículas de celulose apresentou valor de alongamento na ruptura menor do que o observado para o filme controle.

4. CONSIDERAÇÕES FINAIS

O método de hidrólise ácida foi capaz de produzir partículas de celulose e de amido em um tamanho dentro da escala nanométrica, no entanto essas partículas apresentam características bem distintas. As nanopartículas de amido apresentaram um formato oval, muito semelhante aos grânulos originais de amido, enquanto que as nanopartículas de celulose apresentaram um formato cilíndrico semelhante a uma agulha. As nanopartículas de celulose aumentaram significativamente a resistência máxima à tração, o que as torna capazes de atuar como importantes cargas de reforço em filmes de amido.

Agradecimentos

A Capes pelo suporte financeiro.

5. REFERÊNCIAS

1. G. Siqueira; J. Bras; A. Dufresne. *Polymers*. 2010, 2, 728.
2. Q. Sun; H. Fan; L. Xiong, *Carbohydr. Polym.* 2014, 106, 359.
3. R. J. Moon; A. Martini; J. Nairn; J. Simonsen; J. Youngblood. *Chem. Soc. Rev.* 2011, 40, 3941.
4. H. Angellier; S. Molina-Boisseau; A. Dufresne. *Macromolecules*. 2005, 38, 9161.
5. J. B. A. Silva; F. V. Pereira; J. I. Druzian. *J. Food Sci.* 2012, 77, 14.
6. J. O. Moraes; A. S. Scheibe; A. Sereno; J. B. Laurindo. *J. Food Eng.* 2013, 119, 800.
7. ASTM. *Standard Test Method for Tensile Properties of Plastics*. D 638. Philadelphia: ASTM, 2009.
8. S. Elazzouzi-Hafraoui; Y. Nishiyama; J. L. Putaux; L. Heux; F. Dubreuil; C. Rochas. *Biomacromolecules*. 2008, 9, 57.
9. H. Kim; J. Han; D. Kweon; J. Park; S. Lim. *Carbohydr. Polym.* 2013, 93, 582.
10. L. Dai; C. Qiu; L. Xiong.; Q. Sun. *Food Chem.* 2015, 174, 82.