

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  
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](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 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



---

## CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE GÉIS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE POLI( $\epsilon$ -CAPROLACTONA)

---

Mário S. Mariano<sup>1,2</sup>, Juliano E. Oliveira<sup>2</sup>, Douglas Britto<sup>2</sup>, Odílio B.G. Assis<sup>2</sup>

<sup>1</sup>IQSC/Universidade de São Paulo, São Carlos, SP

<sup>2</sup>LNNA – Laboratório Nacional de Nanotecnologia no Agronegócio  
Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP  
mario.mariano@usp.br; odilio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA2

---

### Resumo

Diversas aplicações médicas e tecnológicas da quitosana são limitadas por sua baixa hidrossolubilidade. Partindo do princípio que derivados de quitosana podem ser preparados a fim de se melhorar sua solubilidade em água, as aplicações destes biopolímeros podem aumentar significativamente. Neste trabalho, foram preparados géis de N,N,N-trimetilquitosana em solução ácida contendo nanopartículas de poli( $\epsilon$ -caprolactona) a fim de se investigar seu comportamento reológico.

Palavras-chave: N,N,N-trimetilquitosana, poli( $\epsilon$ -caprolactona), nanopartículas, reologia

---

### Introdução

Biopolímeros ocorrem abundantemente na biomassa, podendo ser encontrados em microorganismos, plantas e animais [1]. Certos biopolímeros são polissacarídeos que têm a capacidade de formar géis e soluções viscosas em meio aquoso. Apresentam-se como uma alternativa aos polímeros e gomas tradicionais, podendo ser aplicados em diversas faixas de pH e temperatura [2]. Devido a suas propriedades reológicas, podem ser utilizados como espessantes, gelificantes e estabilizantes nas indústrias de alimentos, farmacêutica, química e petroquímica [1-3].

A quitina é um polissacarídeo encontrado em alguns microorganismos e animais invertebrados como componentes de paredes celulares e exoesqueletos, respectivamente [2]. Porém a quitina apresenta solubilidade extremamente limitada em água, o que

inviabiliza diversas aplicações deste material. A quitosana é um derivado da quitina que apresenta diversas propriedades atraentes como certa solubilidade em água, baixa toxicidade, atividade antimicrobiana, biodegradabilidade e biocompatibilidade [2]. Porém, diversas aplicações médicas e tecnológicas da quitosana são limitadas por sua baixa hidrossolubilidade. Partindo do princípio que derivados de quitosana podem ser preparados a fim de se melhorar sua solubilidade em água, as aplicações destes biopolímeros podem aumentar significativamente [4].

As aplicações destes derivados de quitosana são ampliadas pelo fato destas modificações permitirem a formação de materiais com controle de suas propriedades numa ampla faixa de valores que possibilitam a formação de géis com propriedades reológicas controladas e filmes com propriedades mecânicas projetadas.

Além disso, a utilização de resíduos da agroindústria nas mais diversas áreas permite a obtenção de soluções tecnológicas alternativas de baixo custo, que reduzem os gastos de produção e auxiliam na destinação de resíduos, minimizando problemas ambientais.

As propriedades reológicas de géis de quitosana e seus derivados foram bastante estudados em estado estacionário e em estado oscilatório [5,6]. Entretanto, poucos trabalhos foram feitos para entender o comportamento desses biopolímeros dispersos em sistemas mais complexos como, por exemplo, géis contendo nanopartículas poliméricas. Devido a sua estabilidade numa ampla faixa de pH e temperatura os géis de N,N,N-trimetilquitosana (TMQ) foram escolhidos para serem utilizadas neste estudo. O poli( $\epsilon$ -caprolactona) (PCL) é um poliéster alifático semi-cristalino que pode ser obtido através da polimerização via abertura do anel de  $\epsilon$ -caprolactona. Este polímero é conhecido por suas excelentes propriedades de biodegradação e biocompatibilidade. Por estes motivos, nanopartículas deste material foram empregadas na formulação de géis de TMQ.

## Materiais e métodos

Neste trabalho, foram preparados géis de N,N,N-trimetilquitosana em três concentrações (60, 70 e 80g/L). Toda a TMQ empregada neste estudo foi obtida através da modificação química da quitosana seguindo metodologia prévia [4]. O efeito de nanopartículas de PCL com diferentes diâmetros médios (55 e 150 nm) foram incorporadas aos géis de TMQ. Estas nanopartículas foram preparadas de acordo com metodologia prévia [7,8]. Para tanto, soluções de nanopartículas com cada diâmetro médio (mantidas a pH=3,5) foram utilizadas na preparação dos géis de TMQ.

As análises reológicas em regime não-oscilatório dos géis de TMQ puros e contendo nanopartículas foram realizadas em um reômetro MCR 301 (Anton Paar). Foi empregado um sensor tipo cilindros concêntricos e a temperatura de análise (25°C) mantida através de um sistema "peltier". Este reômetro se encontrava conectado a um microcomputador para a aquisição dos dados. O tempo de cada determinação experimental foi de aproximadamente 5 minutos, obtendo-se 100 pontos de deformação, realizados à temperatura controlada de 25°C.

## Resultados e discussão

A tabela 1 ilustra os resultados obtidos para diferentes concentrações de TMQ em solução com pH neutro e ácido (pH=3,5).

Analisando amostras de TMQ em pH neutro e pH 3,5 observa-se uma diferença de viscosidade. Na tabela 1, verifica-se tal diferença para uma taxa de cisalhamento fixa de  $0,01s^{-1}$ . Na TMQ, apenas 40% dos grupos aminos são substituídos. Dessa maneira, com a diminuição do pH da solução, estes grupos aminos não substituídos são protonados, e isso resulta em uma maior interação com a água e conseqüente aumento do volume hidrodinâmico das macromoléculas. Esse aumento pode ser evidenciado por uma maior resistência ao fluxo das soluções de TMQ em pH ácido e um maior valor em sua viscosidade.

Tabela 1. Comparação entre amostras neutras e ácidas.

Amostra	Viscosidade [Pa.s]
TMQ 60g/L neutra	0,4
TMQ 60g/L pH 3,5	1,2
TMQ 80g/L neutra	1,9
TMQ 80g/L pH 3,5	37,7

O comportamento reológico de todas as soluções foi investigado. A Fig.1 ilustra as curvas de viscosidade em função da taxa de cisalhamento para diferentes concentrações de TMQ em pH neutro. O perfil de viscosidade apresentado em todas as análises foi pseudoplástico.

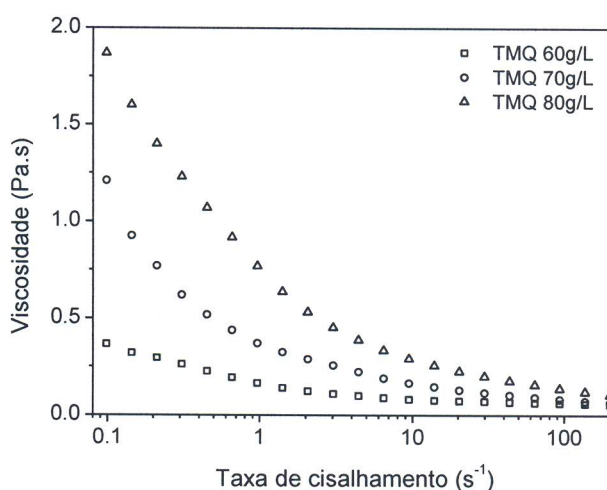


Figura 1. Efeito da concentração na viscosidade das soluções de TMQ.

O efeito da adição de partículas de PCL com diâmetro de 150nm e potencial zeta de -25mV na viscosidade de soluções de TMQ está representada na Fig.2. Nota-se que estas partículas tem o efeito de

e elevar a viscosidade de todas as soluções a uma dada taxa de cisalhamento. Este efeito pode ser associado a uma interação entre as partículas de PCL carregadas negativamente e os grupos amino protonados da cadeia de TMQ.

O efeito de nanopartículas de PCL com diâmetro de 55nm e potencial zeta de -30mV na viscosidade de soluções de TMQ também foi investigado. As curvas de viscosidade obtidas se encontram na Fig.3.

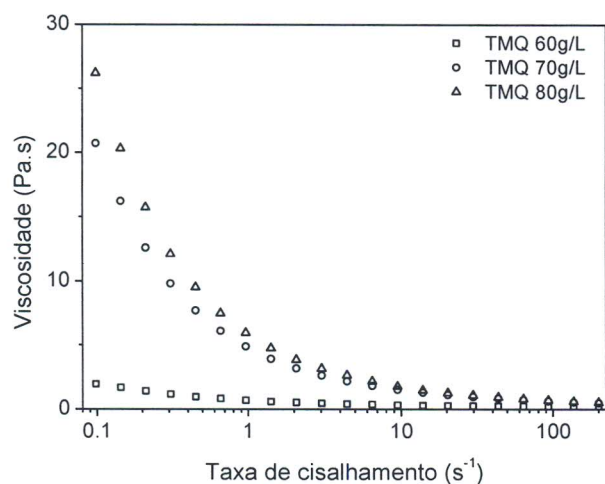


Figura 2. Efeito da adição de partículas de PCL de 150nm na viscosidade das soluções de TMQ no pH de 3,5.

No caso da adição de nanopartículas de PCL tem-se que a viscosidade das soluções pode chegar até 90 Pa.s. Para uma mesma taxa de cisalhamento, em uma concentração de 80g/L, a viscosidade com nanopartículas de 55nm é de 88Pa.s, enquanto que para nanopartículas de 150nm, seria de 26Pa.s.

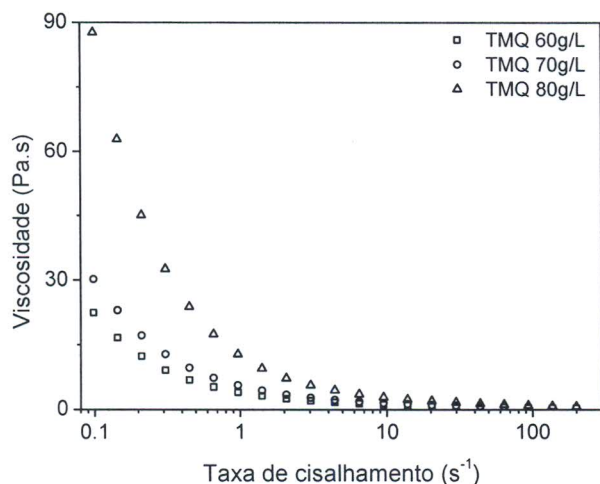


Figura 3. Efeito da adição de nanopartículas de PCL de 55nm na viscosidade das soluções de TMQ no pH de 3,5.

O efeito das nanopartículas na viscosidade das soluções de TMQ também pode ser associado a uma interação atrativa entre os grupos amino protonados da TMQ e as nanopartículas de PCL. Devido ao reduzido diâmetro das nanopartículas de PCL essa interação se dá de forma mais intensa, o que leva a um efeito mais significativo na viscosidade das soluções a baixas taxas de cisalhamento.

## Conclusões

Soluções de TMQ em diferentes concentrações e pHs foram preparadas e caracterizadas com êxito. A adição de partículas e nanopartículas de PCL gerou um aumento na viscosidade das soluções de TMQ. Além disso, todas as soluções investigadas apresentaram um comportamento pseudoplástico. Os resultados indicam que o aumento da viscosidade das soluções em pHs ácidos ou devido a adição de partículas de PCL pode ser associado a interações dos grupo amino protonados na cadeia de TMQ.

## Agradecimentos

CNPQ, FINEP, CAPES, EMBRAPA (Rede AgroNano) e CNPq (bolsa de IC/PIBIC proc. 11506/2011-6)

## Referências

1. V.R. Dodane; V.D. Vilivalam *Pharmaceutical Sci. Techn. Today*, 1998, 1(6), 246-253.
2. M. Dash et al. *Progress in Polym. Sci*, 2011, 36(8), 981-1014.
3. F. Shahidi; J.K.V. Arachchi; Y.-J. Jeon *Trends in Food Sci. Techn*, 1999, 10(2), 37-51.
4. D. de Britto; F.R. Frederico; O.B.G. Assis *Polym. Intern*. 2011, 60(6), 910-915.
5. J. Cho et al. *J. Food Eng*, 2006, 74(4),500-515.
6. W. Zhou et al. *J. Materials Sci.: Materials in Medicine*, 2011, 22(5),1221-1230.
7. D. Lemoine et al. *Biomaterials*, 1996, 17(22), 2191-2197.
8. D. de Britto; M.R. Moura; F.A. Aouada; L.H.C. Mattoso; O.B.G. Assis *Food Hydrocolloids*, 2012, 27, 487 - 493.