

Sabe-se que um menor ângulo de contato está relacionado diretamente com o aumento do diâmetro da gota, o que significa haver uma maior molhabilidade da superfície da fibra, resultado de uma característica mais hidrofílica da mesma. O valor médio do ângulo de contato das nanofibras de PLA puro foi 132°. Este valor indicou uma natureza hidrofóbica deste polímero, resultado este compatível aos encontrados na literatura (KIM *et. al.*, 2003). Valores menores de ângulo de contato são encontrados na literatura para as amostras de PLA na forma de filme (CHEN *et. al.*, 2009), o que indica que a morfologia na forma de fibras de PLA é a responsável pelo aumento do caráter hidrofóbico destas estruturas, o que está relacionado a um aumento da área superficial. Com o aumento da adição do PEG nas blendas foi observado uma redução no valor do ângulo de contato, ou seja, redução da hidrofobicidade, fato atribuído à presença deste polímero, de natureza hidrofílica, na superfície das fibras.

4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foram produzidas com êxito, por meio da adequação dos parâmetros como distância da agulha ao coletor, taxa de vazão da solução, velocidade de rotação do coletor e pressão do ar comprimido, micro e nanofibras de PLA e das blendas PLA-PEG produzidas a partir da técnica de fiação por sopro em solução (SBS). As membranas poliméricas foram caracterizadas, objetivando principalmente o conhecimento de suas propriedades físico-químicas, bem como os efeitos do processamento, neste caso a técnica SBS, sobre estas propriedades finais. A análise morfológica das membranas poliméricas, por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura, permitiu visualizar micro e nano fibras sem a presença de beads. O diâmetro das fibras, obtidos pelo software Image J, variou entre 200 a 3500 nm, sendo que a região que apresentou maior porcentagem de distribuição foi entre 600 a 1200 nm. Estudos de infravermelho evidenciaram que não houveram interações intermoleculares, as quais caracterizariam a miscibilidade da blenda de PLA-PEG. Com o aumento da adição do PEG nas blendas foi observado uma diminuição do grau de hidrofobicidade.

AGRADECIMENTOS

FAPESP (2013/03474-3), CNPQ, FINEP, EMBRAPA e UFSCar (PPGQ).

REFERÊNCIAS

- CHEN, H. C.; TSAI, C. H.; YANG, M. C. Mechanical properties and biocompatibility of electrospun polylactide/poly(vinylidene fluoride) mats. *Journal of Polymer Research*, v. 18, n. 3, p. 319-327, 2009.
- KELLOMÄKI, M.; TÖRMÄLÄ, P. Processing of resorbable poly-alpha-hydroxy acids for use as tissue-engineering scaffolds. *Methods in Molecular Biology*, v. 238, p. 1-10, 2004.
- KIM, K.; Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 25, n. 27, p. 4977-4985, 2003.
- LIU, V. T.; BHATIA, S. N. Three-dimensional tissue fabrication. *Advanced Drug Delivery Reviews*, v. 56, p. 1635-1647, 2004.
- LYSAGHT, M. J.; HAZLEHURST, A. L. Tissue engineering: the end of the beginning. *Tissue Engineering*, v. 10, n. 1-2, p. 309-320, 2004.
- SHIN, H.; JO, S.; MIKOS, A. G. Biomimetic materials for tissue engineering. *Biomaterials*, v. 24, n. 24, p. 4353-4364, 2003.
- WU, L.; DING, J. Biomaterials, Effects of porosity and pore size on in vitro degradation of three-dimensional porous poly(D,L-lactide-co-glycolide) scaffolds for tissue engineering. *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 75, n. 4, p. 767-777, 2005.

SÍNTESE DE NANOESTRUTURAS ATIVAS CONTENDO ÓLEO ESSENCIAL DE ORÉGANO

*Juliana R. Souza^{1,3}, Márcia R. de Moura², Daniel S. Corrêa³, Luiz H. C. Mattoso³

¹Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP. ²Departamento de Física e Química, FEIS, UNESP, Ilha Solteira, SP. ³LNNA, Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP.
*juh_reghine@hotmail.com

Classificação: Novos Materiais e Processos em Nanotecnologia e suas Aplicações no Agronegócio.

Resumo

Óleos e extratos de plantas têm sido usados como uma alternativa interessante para produzir filmes para embalagens, devido à eficiência da atividade antibacteriana dos óleos essenciais. Além dos óleos, as nanopartículas poliméricas de poli (ϵ -caprolactona), PCL, um polímero biodegradável e hidrofóbico, apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos comuns e pode ser degradado enzimaticamente. Isso amplia sua aplicação em embalagens, uma vez que pode aumentar a hidrofobicidade de alguns materiais sem fazer com que esse material perca sua biodegradabilidade. Para a produção das nanocápsulas foi usado óleo essencial de orégano. O óleo de orégano (*Origanum vulgare*) tem como principal composto o carvacrol, que possui alta eficiência antibacteriana e antifúngica. O presente trabalho teve como objetivos: i) sintetizar e caracterizar nanocápsulas poliméricas de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) encapsuladas com óleo essencial de orégano, de diferentes tamanhos, e ii) sintetizar nanoesferas poliméricas contendo apenas PCL, para comparação das propriedades com as nanocápsulas. As nanocápsulas de PCL foram sintetizadas pelo método de nanoprecipitação. Para a caracterização dessas nanocápsulas foram realizadas análises de tamanho médio, potencial zeta e FT-IR. As NPs poliméricas apresentaram tamanhos menores que 200 nm em suspensão. O sucesso na formação das nanocápsulas faz com que esses materiais tenham aplicabilidade na área de embalagens para alimentos.

Palavras-chave: Nanocápsulas; Óleo essencial; Policaprolactona.

SYNTHESIS OF ACTIVE NANOSTRUCTURES CONTAINING OREGANO ESSENTIAL OIL

Abstract

Oil and plant extracts have been used as an interesting alternative to produce packaging films, due to the very effective antibacterial activity of essential oils. Besides oil, polymeric nanoparticles of poly (ϵ -caprolactone), PCL, a biodegradable and hydrophobic polymer, presents good solubility on common organic solvents and can be enzymatically degraded. Such properties enhance their application in packaging, once they can increase hydrophobicity of some materials without impairing the material biodegradability. The nanocapsules were synthesized by using oregano essential oil. The oregano (*Origanum vulgare* oil) is mainly composed by carvacrol, which presents high antibacterial and antifungal efficiency. This work aimed at: i) synthesize and characterize polymeric nanocapsules of poly (ϵ -caprolactone), (PCL) encapsulated with oregano essential oil, of different sizes and ii) synthesize polymeric nanospheres containing just PCL, to compare the properties with the nanocapsules. Nanocapsules of PCL were synthesized by the nanoprecipitation method. To characterize the nanocapsules, techniques such as average size analyses, zeta potential and FT-IR have been employed. The polymeric NPs presented smaller sizes than 200 nm in suspension. The achievement in the nanocapsules synthesis qualifies these materials to be applied on food packaging area.

Keywords: Nanocapsule; Essential oil; Polycaprolactone.

Publicações relacionadas: Souza, J. R.; Moura, M. R. de; Mattoso, L. H. C. Nanocápsulas poliméricas contendo óleo essencial de orégano para aplicação em materiais ativos. 12º Congresso Brasileiro de Polímeros, 2013, Florianópolis.

1 INTRODUÇÃO

As nanopartículas poliméricas podem ser sintetizadas a partir de polímeros sintéticos como poliácrlatos e policaprolactona (PCL) ou polímeros naturais como gelatina e quitosana. Estas partículas incluem as nanocápsulas (NC) e as nanoesferas (NE). Esses dois sistemas diferem entre si segundo a composição e organização estrutural. As NC são constituídas por um invólucro polimérico e um núcleo

oleoso já as NE são formadas por uma matriz polimérica e não apresentam óleo em sua composição (YURGEL et al., 2013). No nosso caso tanto as nanoesferas quanto as nanocápsulas foram obtidas pelo método de nanoprecipitação.

A poli (ϵ -caprolactona), PCL, um poliéster alifático biodegradável, hidrofóbico, não tóxico e semicristalino, de baixa densidade. Apresenta boas propriedades mecânicas e grandes potenciais para uso como biomaterial. Sua biocompatibilidade permite aplicações nos campos biomédicos e farmacêutico (BARUD et al., 2013). O PCL apresenta boa solubilidade em solventes orgânicos comuns e pode ser degradado enzimaticamente. Isso amplia sua aplicação em embalagens, uma vez que pode aumentar a hidrofobicidade de alguns materiais sem fazer com que esse material perca sua biodegradabilidade (MOURA et al., 2012).

Os óleos essenciais são produtos voláteis presentes em vários órgãos vegetais e estão relacionados ao metabolismo secundário das plantas exercendo diversas funções importantes à sobrevivência vegetal, como por exemplo, na defesa contra microrganismos (RUSSO et al., 2013). Entre suas aplicações mais comuns é o uso em alimentos e na área da saúde. São formados por sua maioria de substâncias geralmente lipofílicas cujos compostos são geralmente hidrocarbonetos terpênicos (SANTURIO et al., 2007).

Para a produção das nanocápsulas foi usado óleo essencial de orégano (*Origanum vulgare*), uma planta aromática, e que tem como principal composto o carvacrol, um composto fenólico conhecido pelas suas propriedades antiviral, antifúngica, antibacteriana e antisséptica. O presente trabalho teve como objetivo sintetizar e caracterizar nanocápsulas poliméricas de poli (ϵ -caprolactona) (PCL) encapsuladas com óleo essencial de orégano, de diferentes tamanhos. Além disto, também foi realizada a síntese de nanoesferas poliméricas contendo apenas PCL, para comparação com as propriedades das nanocápsulas.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

As nanocápsulas de PCL foram sintetizadas pelo método de nanoprecipitação, que consistiu na mistura de uma fase orgânica em outra aquosa. A fase orgânica constituiu-se do polímero PCL e acetona (solvente orgânico), sob agitação magnética. A fase aquosa foi composta pelo tensoativo polissorbato 80 (Tween® 80) e água deionizada (Mili-Q, Millipore). A suspensão foi mantida sob agitação durante 10 minutos e, em seguida, rotaevaporada com o auxílio de um evaporador rotativo. Para o encapsulamento do óleo essencial, foi feita uma segunda síntese com o mesmo método descrito acima. O óleo essencial de orégano foi inserido na fase orgânica junto com o polímero e acetona e então adicionado à fase aquosa com tensoativo. Com a adição de óleo, o material resultante foi uma nanocápsula. Sem a presença de óleo, seguindo a síntese descrita anteriormente, o material resultante foi a nanoesfera.

Para a caracterização das nanocápsulas foram realizadas análises de tamanho médio, potencial zeta e FT-IR. A distribuição do tamanho e a carga superficial das nanocápsulas foram medidas no equipamento NanoZS (Malvern Instruments Inc. USA). As medidas foram realizadas em triplicata na temperatura de 25 °C.

As propriedades espectroscópicas das diferentes amostras foram avaliadas por meio de espectroscopia no infravermelho por transformada de Fourier (FTIR). O equipamento utilizado foi o espectrômetro Perkin Elmer Spectrum, modelo Paragon 1000.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Nanoesferas e nanocápsulas de diferentes propriedades foram sintetizadas com diferentes tamanhos e carga superficial. Para a análise nesse trabalho comparou-se as características de uma nanoesfera (NEs) e uma nanocápsula (NCa).

Em se tratando de características visuais as duas apresentaram opalescência característica de suspensões nanométricas (Fig. 1).



Figura 1. Fotografia Digital das suspensões: (Esquerda) Suspensão de nanoesferas de PCL; (Direita) Somente água e polímero antes da síntese.

As suspensões (tanto de nanoesferas quanto de nanocápsulas) não apresentaram precipitados, ao serem deixadas em repouso por um período de um mês. Essa propriedade, em se tratando de futuras aplicações em embalagens, é de extrema importância.

Na Tabela 1 observam-se os valores de tamanho médio e potencial zeta para os materiais sintetizados.

Tabela 1. Tamanho médio e potencial zeta de NEs e NCa de PCL

NPs	Tamanho Médio (nm)	Potencial Zeta (mV)
NE	158,5 ± 8,1	- 20,6 ± 1,0
NC	184,9 ± 11,0	- 35,0 ± 1,5

Observa-se na tabela acima que as NEs (que contêm somente o polímero) apresentam menor tamanho que as NC. Está de acordo, pois na síntese a termodinâmica dessa suspensão é mais favorável para formar partículas menores do que nas nanocápsulas (NC) que, além do polímero, possuem o óleo essencial. Apesar disso, ambos os materiais apresentam tamanho médio das partículas numa escala satisfatória para várias aplicações. Outra característica importante é que na maioria dos materiais poliméricos encontrados na forma de nanocápsulas os tamanhos médios se encontram em faixas maiores que 200 nm.

O potencial zeta reflete o potencial de superfície das partículas, o qual é influenciado pelas mudanças na interface com o meio dispersante, em razão da dissociação de grupos funcionais na superfície da partícula ou da adsorção de espécies iônicas presentes no meio aquoso de dispersão.

A maior parte dos materiais macroscópicos ou particulados em contato com um líquido adquire uma carga elétrica superficial, a qual pode ser gerada devido à dissociação de grupos ionogênicos presentes na superfície das partículas, ou devido à adsorção diferencial de íons da solução na superfície do colóide. Esta carga superficial influencia a distribuição dos íons próximos à superfície (SHAW, 1995).

O potencial zeta negativo encontrado na superfície das partículas é devido às características aniônicas das cadeias de PCL. Outro resultado obtido refere-se a grande estabilidade das soluções preparadas, uma vez que, por um período de um mês, as suspensões permaneceram estáveis, não apresentando formação de agregados. Essa estabilidade pode ser controlada pelo monitoramento das mudanças de tamanho e potencial zeta das nanoestruturas, cujos fatores não foram alterados no tempo de estocagem estabelecido.

Na Fig. 2 é apresentado o espectro de FTIR das nanocápsulas contendo óleo essencial. O espectro do PCL puro apresenta uma banda em 1726 cm⁻¹ que é atribuída ao estiramento de C=O e bandas em 2944 e 2865 cm⁻¹ que são atribuídas ao estiramento dos grupamentos C-H. Essas são as bandas características desse material. Uma banda larga situado em 3469 cm⁻¹ se refere ao estiramento O-H e ligações intermoleculares / intramoleculares de hidrogênio.

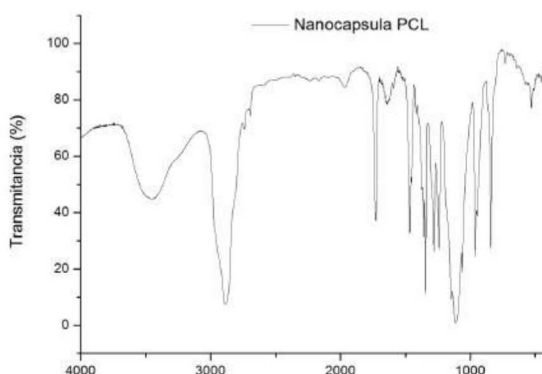


Figura 2. Espectro de FTIR das nanocápsulas de PCL contendo óleo essencial de orégano

Na Fig. 2 há uma banda que aparece em torno de 1660 cm^{-1} , a qual se refere aos estiramentos de -C=C- encontrados na molécula do orégano. No espectro de FTIR das nanoesferas que contêm somente o polímero, não foi verificada a presença dessa banda.

4 CONCLUSÃO

As NC e NE poliméricas foram sintetizadas com sucesso, e apresentaram tamanho menor que 200 nm, uma confirmação de partículas em escala nanométrica em suspensão. Os resultados indicam que as nanocápsulas de PCL contendo óleo essencial apresentam significativa estabilidade química, durante o período de um mês, não havendo indício de formação de precipitado. O sucesso na formação das nanocápsulas faz com que esses materiais tenham aplicabilidade em embalagens ativas.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao CNPq, FAPESP, FINEP, CAPES e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

REFERÊNCIAS

1. BARUD, H. S.; RIBEIRO S. J. L.; CARONE C. L. P.; LIGABUE R.; EINLOFT S.; QUEIROZ P. V. S.; BORGES A. P. B.; JAHNO V. D. Optically Transparent Membrane Based on Bacterial Cellulose/ Polycaprolactone. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, São Paulo, vol. 23, núm. 1, 2013, p. 135-138.
2. MOURA, M. R. de; MATTOSO, L. H. C; ZUCOLOTTI, V. J. Development of cellulose-based bactericidal nanocomposites containing silver nanoparticles and their use as active food packaging. *Journal of Food Engineering*, v. 109, p. 520, 2012.
3. RUSSO, M.; SURACI, F.; POSTORINO S.; SERRA, D.; ROCCOTELLI, A.; AGOSTEO, G. E. Essential oil chemical composition and antifungal effects on *Sclerotium cepivorum* of *Thymus capitatus* wild populations from Calabria, southern Italy. *Revista Brasileira de Farmacognosia*, v. 23, n. 2, p. 239, 2013.
4. SANTURIO, J. M.; SANTURIO, D. F.; MORAES, P. P. C.; ALVES, P. R. F. S. H. Atividade antimicrobiana de óleos essenciais sobre Microrganismos veiculados por alimentos. *Ciência Rural*, v. 37, p. 803, 2007.
5. SHAW, D. J. *Introdução a Química dos Colóides e de Superfícies*, 1ª Edição, Edgard Blucher Ltda, São Paulo, 1995.
6. YURGEL, V.; COLLARES, T.; SEIXAS. Developments in the use of nanocapsules in oncology. *Brazilian Journal of Medical and Biological Research*, v. 46, p. 486–50, 2013.