

CO-PRECIPITAÇÃO *IN SITU* DE BIOHÍBRIDOS MULTIFUNCIONAIS BASEADOS EM CARBOXIMETIL-DEXTRANA E HIDRÓXIDO DUPLO LAMELAR

Francys K. V. Moreira^{1,2}, David Britt³, Roberto J. A. Bustillos⁴, Tara H. McHugh^{4,*}, José M. Marconcini¹, Luiz H. C. Mattoso¹

¹Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP. ²Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPG-CEM), Universidade Federal de São Carlos (UFSCar), São Carlos, SP. ³The Molecular Foundry, Lawrence Berkeley National Laboratory, Berkeley, CA. ⁴Healthy Food Processed Research Unit (HFPR), Western Regional Research Center, ARS-USDA, Albany, CA.

*tara.mchugh@ars.usda.gov

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

Resumo

Este trabalho descreve a formação de um biohíbrido a partir de hidróxido duplo lamelar (HDL) tipo hidrotalcita (MgAl) e carboximetil-dextrana (CMD) utilizando o método de co-precipitação *in situ*. Nestes biohíbridos, as moléculas de CMD são intercaladas na estrutura lamelar, mas também adsorvem na superfície externa do HDL. Caracterizações por espectroscopia vibracional FT-IR revelaram a formação de interações eletrostáticas e ligações de hidrogênio entre estes compostos, principais interações responsáveis pelo fenômeno de adsorção. Os biohíbridos apresentaram quantidade máxima de CMD adsorvida de 0,6 mg · g HDL⁻¹ em relação as concentrações iniciais investigadas. Os biohíbridos HDL MgAl-CMD sintetizados apresentam potencial como reforçadores mecânicos mais compatíveis com filmes de polisacarídeos direcionados ao setor de embalagens biodegradáveis e comestíveis.

Palavras-chave: Nanocompósitos; Compatibilizantes; Intercalação; Embalagens.

IN SITU CO-PRECIPITATION OF MULTIFUNCTIONAL BIOHYBRIDS BASED ON CARBOXYMETHYL-DEXTRAN AND LAYERED DOUBLE HYDROXIDE

Abstract

This work reports on the formation of new biohybrid additives from hydrotalcite-like layered double hydroxide (LDH) and carboxymethyl-dextran (CMD) by means of *in situ* co-precipitation. In these biohybrids, CMD molecules are intercalated into the layered structure, but they adsorb on the LDH external surface as well. FT-IR spectroscopy characterizations revealed the establishment of electrostatic interactions and hydrogen bonds between CMD and the LDH, such an interactions being responsible for the adsorption phenomenon. The biohybrids had a maximum adsorbed CMD amount of 0.6 mg · g HDL⁻¹ in relation to the initial concentrations studied. The synthesized LDH-CMD biohybrids show potential as more compatible reinforcing fillers for polysaccharide-based films used in the edible and biodegradable packaging sector.

Keywords: Nanocomposites; Compatibilizers; Interaction; Packaging.

1 INTRODUÇÃO

Hidróxidos duplos lamelares (HDL) são argilas aniônicas de fórmula $M^{II}_{(1-x)}M^{III}_x(OH)_2 \cdot A^{n-}_{x/n} \cdot mH_2O$ onde $M^{II} = Mg^{2+}, Mn^{2+}, Fe^{2+}, Co^{2+}, Zn^{2+}$ ou Ca^{2+} ; $M^{III} = Al^{3+}, Cr^{3+}, Mn^{3+}, Fe^{3+}$ ou Ni^{3+} ; e $A^{n-} = NO_3^-, Cl^-, SO_4^{2-}, CO_3^{2-}$ etc. (EVANS & SLADE, 2006). Diversos fenômenos e aspectos estruturais destes hidróxidos têm sido estudados a partir da hidrotalcita ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$), o primeiro HDL identificado na natureza. As aplicações da hidrotalcita (HT) como aditivo anti-ácido em produtos farmacêuticos e carreador de biomoléculas (vitaminas, DNA, etc.) em medicina a tornam também um dos minerais tecnologicamente mais importantes deste grupo (DEL HOYO, 2007).

O uso da HT pode também ser promissor na área de nanocompósitos devido à sua estrutura lamelar, propriedades de intercalação e atoxicidade (EVANS & SLADE, 2006). Contudo, a alta densidade de cargas elétricas e a compactação interlamelar típica de HDL fazem com que uma etapa preliminar de compatibilização seja crucial. A intercalação de compatibilizantes pode aumentar a distância interlamelar e diminuir a energia superficial da HT, tonando possível a obtenção de nanocompósitos com morfologia esfoliada (COSTA et al. 2008).

Enquanto a modificação de HT por compatibilizantes hidrofóbicos tem sido extensivamente investigada (COSTA et al. 2008), existe muito pouca informação sobre a intercalação de espécies hidrofílicas. Isto é especialmente relevante para o caso de filmes comestíveis baseados em polissacarídeos, onde o uso de um compatibilizante hidrofílico pode aumentar a compatibilidade da HT com a matriz, facilitando a dispersão das lamelas do HDL durante a preparação do nanocompósito.

Neste trabalho, a síntese e caracterização de um HDL do tipo hidrotalcita ($MgAl$, $x = 0,25$) compatibilizado com carboximetil-dextrana (CMD) são reportadas. O objetivo desta contribuição foi obter um material biohíbrido para uso como agente de reforço em filmes de amido, de forma a estender sua faixa de propriedades físicas. A CMD foi escolhida como compatibilizante por ser uma forma oligomérica do amido, tendo, portanto, alta compatibilidade química com o biopolímero.

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os biohíbridos HDL $MgAl$ -CMD foram sintetizados via co-precipitação *in situ* utilizando água ultra-pura ($18 \Omega \cdot cm^{-1}$) e decarbonatada como solvente. Diferentes massas de CMD (Sigma-Aldrich) foram dissolvidas em solução de $NaOH$ $1 mol \cdot L^{-1}$ para formar soluções com concentração de CMD entre $20 g \cdot L^{-1}$ e $100 g \cdot L^{-1}$. A precipitação da fase HDL nas soluções de CMD foi então realizada pela injeção de uma solução salina ($0,5 mol \cdot L^{-1}$) de Mg^{2+} e Al^{3+} a uma taxa de $0,5 mL \cdot min^{-1}$. As sínteses foram conduzidas à temperatura de $75 ^\circ C$, sob agitação pujante e atmosfera inerte de N_2 . Os precipitados foram envelhecidos mantendo-se as condições de síntese por 1 hora, sendo depois purificados por 3 ciclos de centrifugação a $10,000 rpm$. Amostras em pó foram obtidas após liofilização por 72 h.

Medidas de difração de raios-X (DRX) foram realizadas em um difratômetro XRD 6000 (Shimadzu Corporation) utilizando radiação monocromática $Cu K_\alpha$ ($\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$). O ânodo de Cu foi excitado com um potencial de $30 kV$ e corrente elétrica de $30 mA$. Os difratogramas foram coletados na faixa $3 - 80^\circ$ de 2θ com uma velocidade de varredura de $2^\circ \cdot min^{-1}$. As distâncias interplanares (d) foram calculadas utilizando a Lei de Bragg. Análises térmicas (TG/DTG) foram realizadas em um equipamento Q500 (TA Instruments) previamente calibrado com padrão de Zn . Amostras ($10 - 12 mg$) foram aquecidas de $25 ^\circ C$ até $800 ^\circ C$ a uma taxa de $10 ^\circ C \cdot min^{-1}$ sob atmosfera de N_2 fluindo à $60 mL \cdot min^{-1}$. Os espectros na região do infravermelho médio (FT-IR) foram obtidos com um espectrômetro Spectrum 1000 (Perkin Elmer) utilizando uma acumulação de 32 varreduras com resolução de $2 cm^{-1}$. Todos os experimentos foram realizados com uma repetição.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados de DRX confirmam que o HDL $MgAl$ foi formado mesmo com inclusão de CMD no meio reacional, Figura 1. Em geral, os picos das reflexões de série $\langle 00l \rangle$ foram alargados para os biohíbridos, o que pode ser atribuído à múltiplos estados de adsorção da CMD, perda de ordem cristalina das lamelas ou perda de coerência naquela direção cristalográfica imposta pela adsorção da biomolécula (COSTA et al. 2008). Todavia, nota-se que o pico da reflexão basal $\langle 006 \rangle$ foi deslocado para maiores valores d com o aumento da concentração de CMD, o que é indicativo da expansão da estrutura lamelar do HDL.

A quantidade de CMD adsorvida (Q) nas lamelas do HDL $MgAl$ em função de sua concentração inicial ($C_{inicial}$) em solução é mostrada na Figura 2a. Os cálculos foram baseados nas perdas de massa entre $200 ^\circ C$ e $330 ^\circ C$ nas curvas TG/DTG dos biohíbridos, região onde ocorre a degradação térmica da CMD, Figura 2b. Os valores Q foram expressos com base na massa seca de HDL, e confrontados com o teor de umidade (H_2O , %) encontrado para cada amostra.

Os resultados mostram que a quantidade adsorvida de CMD aumenta com o aumento da concentração da biomolécula em solução ($20 g \cdot L^{-1}$ a $100 g \cdot L^{-1}$) sendo que os valores Q parecem tender a um equilíbrio para $C_{inicial}$ maiores que $100 g \cdot L^{-1}$.

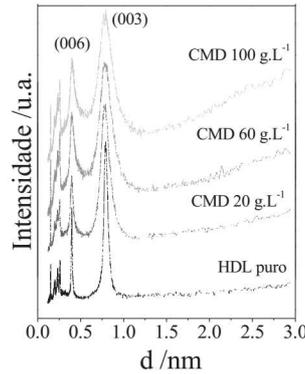


Figura 1. Difrátogramas do HDL MgAl puro e seus híbridos obtidos a partir de diferentes concentrações de carboximetil-dextrana (CMD).

Em paralelo, observa-se que o teor de umidade dos biohíbridos diminuiu. As moléculas de água originalmente adsorvidas nas regiões interlamelares e superfície externa dos cristais do HDL são provavelmente substituídas por cadeias de CMD como um resultado da co-precipitação *in situ*. Dessa forma, os resultados de TG/DTG concordam com a expansão lamelar sugerida pelos difratogramas dos biohíbridos.

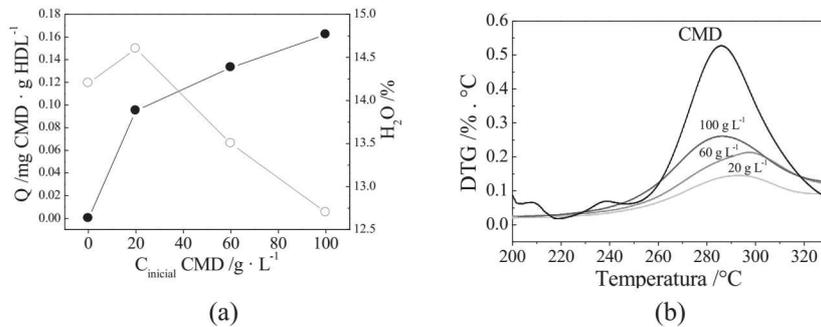


Figura 2. (a) Quantidade de CMD adsorvida (Q) no HDL MgAl (●) e teor de umidade dos biohíbridos HDL MgAl-CMD (○) em função da concentração inicial de CMD (C_{inicial}). (b) Curvas termogravimétricas diferenciais (DTG) para os biohíbridos HDL MgAl-CMD na faixa de 200 a 300 °C (taxa de aquecimento de 10°C·min⁻¹; Atmosfera dinâmica de ar sintético 60 mL·min⁻¹).

Interações eletrostáticas podem se formadas entre os grupos carboxilatos (-COO⁻) da CMD e os sítios positivamente carregados (Al³⁺) das lamelas do HDL MgAl. É esperado também que os grupos hidroxílicos (-OH) destas estruturas possam interagir via ligações de hidrogênio. Os espectros de FT-IR confirmam tais suposições, Figura 3a. As bandas entre 1250 – 950 cm⁻¹ confirmam a presença de CMD no biohíbrido.

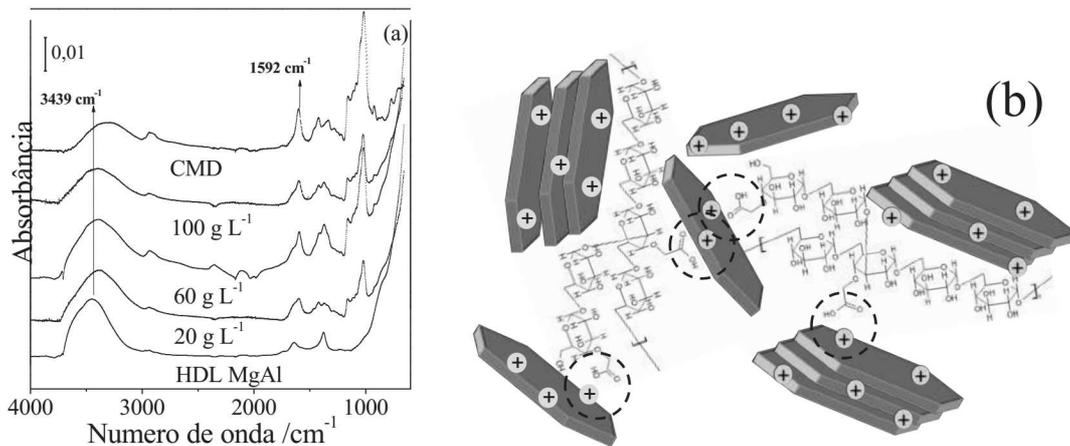


Figura 3. (a) Espectro de FTIR para o HDL MgAl puro, CMD puro, e seus resultantes biohíbridos obtidos por co-precipitação *in situ*. (b) Ilustração da adsorção da CMD sobre as lamelas do HDL MgAl.

Além disso, os deslocamentos observados para as bandas ν_{OH} em 3439 cm^{-1} e 1592 cm^{-1} referente à vibração $\nu_{(COO^-)}$ confirmam a interação química entre a CMD e o HDL MgAl. A adsorção da CMD na estrutura do hidróxido é ilustrada na Figura 3b.

4 CONCLUSÃO

A combinação de hidróxido duplo lamelar tipo hidrotalcita (MgAl) e carboximetil-dextrana (CMD) via co-precipitação *in situ* formam novos biohíbridos onde a biomoléculas intercala e adsorve sobre a superfície da nanopartícula. O mecanismo de adsorção é originado da interação eletrostática entre os grupos carboxilatos da CMD e os sítios positivamente carregados do HDL. Devido ao caráter atóxico, os biohíbridos HDL MgAl-CMD podem ser promissores para o desenvolvimento de nanocompósitos com estrutura esfoliada, utilizando polissacarídeos, tais como amido e quitosana.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem ao WRRR/ARS-USDA, CNPq, CAPES, FINEP, e FAPESP (Processos No. 2010/11584-5 e No. 2012/87216) pelo suporte financeiro e bolsas de estudo. Este trabalho também foi suportado pelo Molecular Foundry, Office of Science, Office of Basic Energy Science, U.S. Department of Energy sob contrato nº DE-AC02-05CH11231.

REFERÊNCIAS

COSTA, F. R.; SAPHIANNIKOVA, M; WAGENKNECHT, U.; HEINRICH G. Layered Double Hydroxide Based Polymer Nanocomposites, *Advanced Polymer Science*, v. 210, 101–168, 2008.

DEL HOYO, C. Layered double hydroxides and human health: An overview. *Applied Clay Science*, v.36, 103-121, 2007.

EVANS, D. G.; SLADE, R. C. T. Structural Aspects of Layered Double Hydroxides. Em: DUAN, X.; EVANS, D. G., *Layered Double Hydroxides, Structure and Bonding Series*, Springer Berlin Heidelberg New York, 1-88, 2006.

ESTUDO DA ESTABILIDADE DE VITAMINAS NANOENCAPSULADAS EM SUSPENSÃO AQUOSA E EM SUBSTRATOS SÓLIDOS (FUBÁ)

Flávia G. Pinola¹, *Douglas de Britto², Lícia M. Lundstedt³, Odilio B.G. Assis¹, Luiz H.C. Mattoso¹

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação.

²Embrapa Semiárido.

*douglas.britto@embrapa.br

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

Resumo

A eficiência nutricional da ração para peixes pode ser diminuída devido a processos de degradação e lixiviação. Uma forma de minimizar estas perdas é através da formação de nanopartículas (NPs). Assim, vitaminas C, B9 e B12 foram encapsuladas em NPs de quitosana-tripolifosfato. A estabilidade das vitaminas foi avaliada a partir da suspensão aquosa das NPs+ vitamina (por espectroscopia no UV-Visível) e a partir da extração destas vitaminas em substrato sólido (fubá) por Cromatografia Líquida de Alta Eficiência, HPLC. Os resultados indicaram que a NP teve um efeito positivo de preservação das vitaminas, principalmente para a vitamina C. Para a forma encapsulada, a concentração da vitamina C variou de 0,22 mg/mL a 0,07 mg/mL no período de 3 semanas, enquanto que para a forma não-encapsulada a concentração caiu de 0,22 mg/mL a 0,00 mg/mL no mesmo período. Da mesma forma, para o estudo da análise de vitamina a partir da extração em substrato sólido, a concentração da vitamina C praticamente não variou para o sistema NP-VitC, enquanto que para a forma não-encapsulada a concentração variou