

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

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

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.



CARACTERIZAÇÃO REOLÓGICA DE SOLUÇÕES HIDROALCOÓLICAS DE ZEÍNAS CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE POLI(ε-CAPROLACTONA)

Juliano E. Oliveira¹, Mário S. Mariano^{1,2}, Luiz H.C. Mattoso¹, Odílio B.G. Assis²

¹Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação
² IQSC - Universidade de São Paulo, São Carlos, SP
julianoufmg@yahoo.com.br ; odilio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: 4

Resumo

A concentração do polímero e, conseqüentemente, a viscoelasticidade da solução, é um parâmetro de fundamental importância na eletrofiação. A adição de nanopartículas poliméricas pode modificar as propriedades reológicas de soluções poliméricas e conseqüentemente a morfologia das fibras obtidas. Neste trabalho, foram preparadas soluções hidroalcoólicas de zeína contendo nanopartículas de poli(ε-caprolactona) a fim de se investigar seu comportamento reológico.

Palavras-chave: zeína, poli(ε-caprolactona), nanopartículas, reologia

Introdução

No endosperma do milho estão presentes várias proteínas, conhecidas como prolaminas, que representam em média cerca de 10% em massa do grão seco. As zeínas são as proteínas que se encontram em maior quantidade representando cerca de 80% das prolaminas totais [1]. Comercialmente, as zeínas são extraídas a partir do glúten de milho [2], um subproduto da produção de amido.

Por serem ricas em resíduos de aminoácidos apolares (leucina, prolina, alanina, glicina, valina e outros), as zeínas são altamente hidrofóbicas, portanto insolúveis em água, mas solúveis em soluções aquosas de álcool [3]. Essas proteínas

apresentam alto grau de polimerização com boa capacidade de formação de filmes a partir de géis.

Atualmente há um crescente interesse pelo uso das zeínas em embalagens [4], engenharia de tecidos [5] e liberação controlada [6] devido a suas excelentes propriedades de barreira ao oxigênio e gás carbônico e de alta biocompatibilidade. Recentemente alguns trabalhos apresentam o processamento de nanofibras de zeínas e suas blendas através da técnica de eletrofiação [7,8].

Os poliésteres alifáticos são os materiais de maior aplicação biomédica devido a suas propriedades físicas, químicas e biológicas, associadas a sua biodegradabilidade [9]. A degradação de poliésteres alifáticos é resultado de hidrólise da ligação éster ou de ataques enzimáticos, ou ainda uma combinação de ambos fatores [10]. O poli(ε-caprolactona) (PCL)

é o poliéster alifático, sintético mais empregado na indústria biomédica.

Assim, buscando aliar as propriedades destes dois materiais, soluções hidroalcoólicas de zeína foram preparadas com e sem nanopartículas de PCL. Suas propriedades reológicas foram caracterizadas por reologia. Estes resultados serão de extrema importância para experimentos futuros na eletrofiação destas soluções.

Materiais e métodos

Neste trabalho, foram preparados soluções de zeína (20% m/v) em água:etanol (20:80 v/v). A zeína empregada neste estudo foi adquirida da Aldrich. Também foram preparadas soluções aquosas de nanopartículas de PCL com diferentes diâmetros médios (55 100 e 150 nm). Estas soluções foram empregadas no preparo as soluções de zeína/PCL. Estas nanopartículas foram preparadas de acordo com metodologia prévia [11].

As análises reológicas em regime não-oscilatório das soluções de zeína pura 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 25 pontos de deformação.

Também foram efetuadas análises reológicas em regime oscilatório da solução de zeína (20% m/v) em solução água:etanol (20:80 v/v) no mesmo reômetro, utilizando o mesmo sensor tipo cilindros concêntricos, na temperatura de 25°C. Antes de realizar as análises dos espectros mecânicos (módulos G' e G'' em função da frequência) foi realizada uma varredura de tensão na faixa de 0,01 a 100 Pa a frequência 1Hz com o objetivo de determinar a região viscoelástica linear desta solução. Finalmente a varredura de frequência foi realizada em deformação oscilatória de baixa amplitude, na faixa de 0,5 a 500 Hz.

Resultados e discussão

A Fig. 1 apresenta o comportamento da viscosidade das soluções de zeína com a variação da taxa de cisalhamento. Nota-se que a solução de zeína 20% (m/v) em água:etanol (20:80 v/v) apresenta comportamento newtoniano em toda a

faixa de frequência investigada. Assim, sua viscosidade se manteve constante em 0,03 Pa.s.

A adição de nanopartículas de PCL com diferentes diâmetros médios à solução de zeína levou a um aumento da viscosidade bem como a uma alteração em seu comportamento reológico. À medida que o tamanho das nanopartículas de PCL foi aumentando este comportamento foi se tornando pseudoplástico. Este fato pode ser evidenciado pela redução no índice da lei de potências de 0,97 (solução de zeína) para 0,8 (soluções de zeína/PCL_{55nm} e zeína/PCL_{100nm}) e 0,4 (solução de zeína/PCL_{140nm}). O índice da lei de potências foi obtido através da aplicação de um modelo do tipo Ostwald ($\tau = \eta_a \dot{\gamma}^n$) às curvas reológicas obtidas experimentalmente.

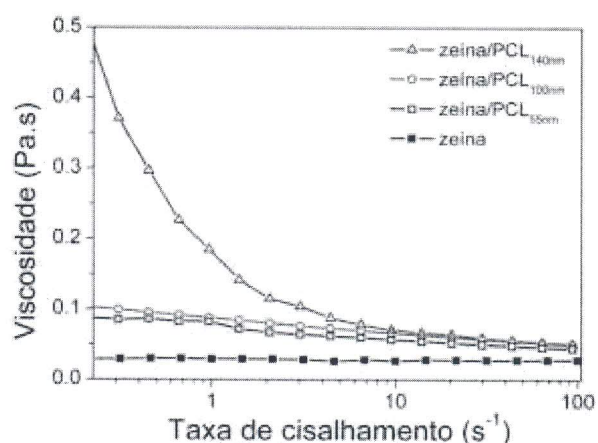


Figura 1. Efeito da adição de nanopartículas de PCL na viscosidade da solução de zeínas.

A região viscoelástica linear é conhecida por ser a região onde a estrutura do material é preservada, ou seja, os módulos de armazenamento (G') e de perda (G'') são independentes da frequência. A Fig. 2 indica o valor mínimo de deformação da solução de zeína dentro da região viscoelástica linear. Pode-se observar que os módulos de perda (relacionado à viscosidade) e de armazenamento (relacionado à elasticidade) se tornam constantes com deformações a partir de 1%.

Na Fig. 3 temos ilustrado o comportamento oscilatório dinâmica da solução de zeínas 20% (m/v) em água:etanol (20:80 v/v).

A dependência do módulo de armazenamento (G') e módulo de perda (G'') da solução de zeína com a frequência também foi investigada, como mostrado na Figura 3. Ambos os módulos são altamente dependentes da frequência e aumentam de forma

linear (G'') e exponencial (G') com o aumento da frequência de oscilação.

A frequência de cruzamento entre os módulos é de cerca de 20 rad.s⁻¹. Assim, os valores de G'' são superiores a G' na faixa de frequência abaixo de 20 rad.s⁻¹, com comportamento predominantemente viscoso.

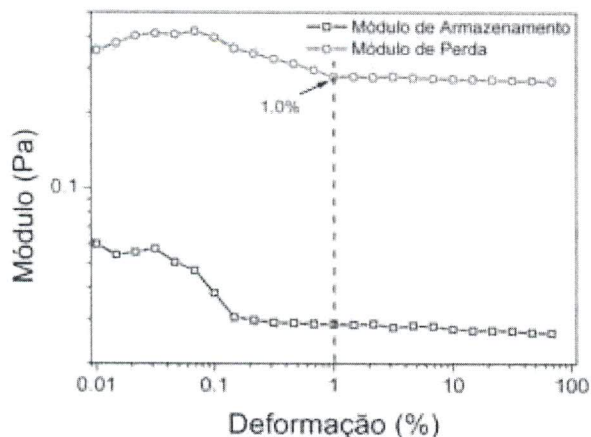


Figura 2. Determinação do regime viscoelástico linear da solução de zeínas.

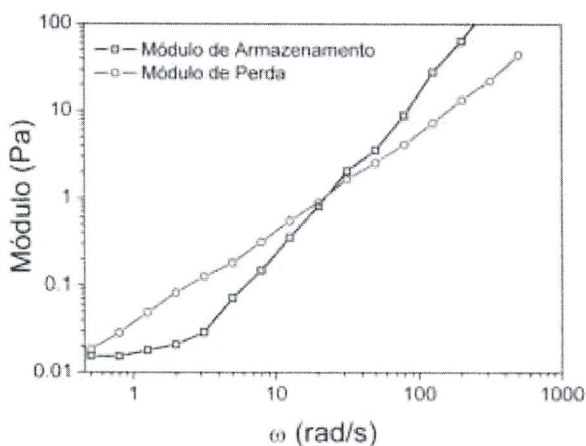


Figura 3. Varredura de Frequência da solução de zeínas.

Além disso, os valores de G' e G'' são dependentes da frequência, caracterizando este sistema como uma solução e não como um gel. Espera-se que estes resultados auxiliem na compreensão da morfologia obtida para nanofibras de zeína que serão preparadas futuramente através da técnica de fiação por sopro.

Conclusões

A adição de nanopartículas de PCL altera de forma significativa as propriedades reológicas de soluções hidroalcoólicas de zeína. Acredita-se que estes

resultados poderão auxiliar na compreensão de morfologias que serão obtidas futuramente pela eletrofiação deste biopolímero.

Agradecimentos

CNPQ, CAPES, FINEP, EMBRAPA, FAPESP (Processo No 2010/19860-1)

Referências

1. M.C.D. Paes *Aspectos Físicos, Químicos e Tecnológicos do Grão de Milho*. Embrapa Milho e Sorgo. Sete Lagoas, 2006, 6p.
2. R. Shukla; M. Cheryan. *Ind. Crops Prod.*, 2001, 13, 171-192.
3. B. Cuq; N. Gontard; S. Ghilbert *Cereal Chem.* 1998, 75, 1-9.
4. O.B.G. Assis; A.M. Leoni *Scientia Agricola*, 2009, 66, 123-126.
5. A. Salerno et al. *Composites Sci. Techn.* 2010, 70, 1838-1846.
6. X.M. Liu et al. *Biomaterials*, 2005, 26, 109-115.
7. G.W. Swlling et al. *Macromolecular Chem. Phys.* 2007, 208, 1002-1010
8. K. Kanjanapongkul; S. Wongsasulak; T. Yoovidhya *Chemical Engin. Sci.* 2010, 65, 5217-5225.
9. H. Yoshimoto et al. *Biomaterials*, 2003, 24, 2077-2082.
10. J.M. Anderson; M.S. Shive *Advanced Drug Delivery Reviews*, 1997, 28, 5-24.
11. D. Lemoine et al. *Biomaterials*, 1996, 17, 2191-2197.