

ISSN 2175-8395

Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Embrapa Instrumentação
Ministério da Agricultura, Pecuária e Abastecimento

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins
Odílio Benedito Garrido de Assis
Caue Ribeiro
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

Editores

Embrapa Instrumentação
São Carlos, SP
2013

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

Embrapa Instrumentação

Rua XV de Novembro, 1452
Caixa Postal 741
CEP 13560-970 - São Carlos-SP
Fone: (16) 2107 2800
Fax: (16) 2107 2902
www.cnpdia.embrapa.br
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

Comitê de Publicações da Unidade

Presidente: João de Mendonça Naime
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori
Dr. Washington Luiz de Barros Melo
Sandra Protter Gouvea
Valéria de Fátima Cardoso
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus
Loures Mourão, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

© Embrapa 2013

INVESTIGAÇÃO DA MORFOLOGIA DE MEMBRANAS DE N,N,N-TRIMETILQUITOSANA (TMC) E CARBOXIMETILCELULOSE (CMC) OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO

Morgado, D.L.¹, Assis, O.B.G.¹

¹Embrapa Instrumentação – São Carlos, SP
danilury@gmail.com; odílio@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC3 Plano de Ação: PA5

Resumo

Dentre os diferentes métodos de obtenção de fibras poliméricas, o presente trabalho visa à produção de micro e nanofibras geradas a partir de derivados hidrossolúveis de quitosana e celulose. A obtenção de fibras poliméricas através da técnica de eletrofiação mostra-se como uma saída interessante para a produção de nanomateriais com melhores propriedades mecânicas e alta área superficial.

Palavras-chave: N,N,N-Trimetilquitosana, Carboximetilcelulose, Eletrofiação, Nanofibras Biopoliméricas.

Introdução

A quitosana é um polissacarídeo obtido através da reação de desacetilação da quitina e que possui unidades repetitivas de glicosamina, muito similar àquela da celulose. A quitosana comercial é solúvel somente em meio ácido em pH abaixo do seu pKa (6,3), o que significa uma limitação para aplicações mais amplas. Tanto a celulose quanto a quitosana apresentam a mesma unidade principal β -1,4-D(+)-anidroglicose e duas hidroxilas (C-6 primária e C-3 secundária), diferenciando pelo grupo acetamido na posição C-2 no lugar da hidroxila para a quitosana. O tipo de ligação β é que confere a insolubilidade destes biopolímeros em água.

Desta forma, o emprego de derivados da quitosana e celulose podem superar essas limitações que os polissacarídeos de origem apresentam. Diferentemente da quitosana convencional, os sais quaternários são solúveis em ampla faixa de pH. Considera-se este ponto uma vantagem frente à quitosana de origem, uma vez que esses polímeros podem ser processados em meios menos agressivos, potencializando a biocompatibilidade e suas aplicações nas áreas médicas, de alimentos e de cosméticos. A facilidade de solubilização também promove a formação de blendas com demais biopolímeros, como os derivados de celulose. Os derivados de celulose, em geral, são solúveis em um número

maior de solventes que o polissacarídeo de origem. Derivados hidrossolúveis de quitosana, como sais quaternizados apresentam baixa massa molar com alta solubilidade e elevada atividade antimicrobiana, podendo vir a ser a variante apropriada de quitosana para confecção de fibras por eletrofiação (PILLAI; SHARMA, 2009).

O objetivo deste trabalho foi o de avaliar a influência dos parâmetros experimentais de eletrofiação, como variação da concentração polimérica total de blenda de TMC/CMC, vazão de ejeção e tensão aplicada sobre a morfologia das membranas, visando potencial desenvolvimento de embalagens ativas e sistemas de liberação de drogas ou antimicrobianos para usos médico/veterinário.

Materiais e métodos

Derivados hidrossolúveis de quitosana foram preparados a partir de material comercial de média massa molar (Sigma-Aldrich) e com grau de acetilação médio entre 68-75%. A CMC de grau analítico (Sigma-Aldrich) foi selecionada para investigar a sua interação com a TMC.

A TMC foi obtida através da reação de metilação da quitosana com dimetilsulfato e água deionizada. O procedimento experimental adotado foi o descrito em trabalhos anteriores (BRITTO; ASSIS, 2007; BRITTO et al., 2011).

As soluções das blendas de TMC e CMC foram preparadas usando água deionizada como solvente. As concentrações poliméricas totais estudadas foram de 4 e 8% (m/m). A mistura dos dois polímeros foi mantida sob agitação magnética durante 12h antes do procedimento de eletrofição.

Após a completa homogeneização dos polímeros em meio aquoso, um volume fixo de 4,0 mL de solução foi colocado dentro de uma seringa. O diâmetro interno da agulha foi de 7 mm. A vazão com que o polímero foi ejetado foi variada de 0,20 a 0,40 mL/h. A distância de trabalho entre a extremidade da ponteira da seringa (eletrodo positivo) e o coletor (eletrodo negativo) foi fixada em 5 cm. A tensão utilizada foi variada de 17 a 23 kV. O tempo de eletrofição foi igual a 10 min e a rotação do coletor foi fixada em 200 rpm.

As amostras eletrofiadas foram analisadas por meio da técnica de Microscopia Eletrônica de Varredura a fim de analisar a morfologia dos materiais gerados.

Resultados e discussão

Influência da Tensão aplicada: A Fig. 1 ilustra algumas das imagens da blenda de TMC/CMC (75/25) para uma concentração total polimérica igual a 4% (m/m) e ampliação de 5000x.

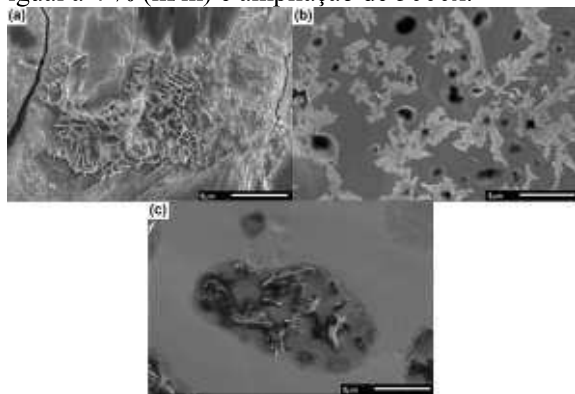


Fig. 1. – Micrografias de MEV da blenda eletrofiada de TMC/CMC (75/25) a partir de uma concentração total polimérica de 4% (m/m) variando a tensão aplicada (a) 23 kV; (b) 20 kV; (c) 17 kV. A vazão de ejeção foi fixada em 0,30 mL/h.

Ao analisarmos a Fig.1 pode se verificar alterações na superfície da blenda de TMC/CMC conforme a tensão aplicada aumenta. Pode se observar que na Fig.1-a ocorreu a formação de irregularidades topográficas diferentemente das demais imagens (Fig.1-b e Fig.1-c). Este resultado está correlacionado à tensão aplicada.

A Fig. 2 ilustra as imagens da blenda de TMC/CMC (75/25) para uma concentração total polimérica igual a 8% (m/m) e ampliação de 5000x.

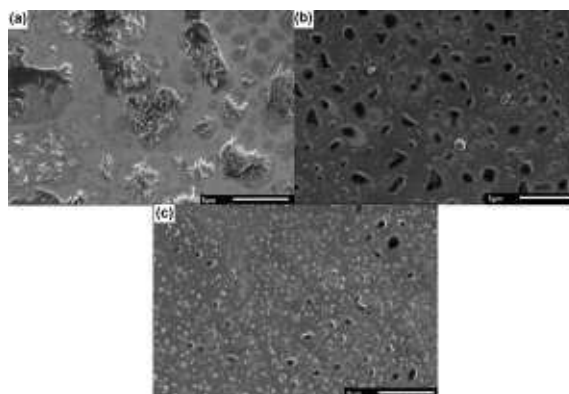


Fig 2. – Micrografias de MEV da blenda eletrofiada de TMC/CMC (75/25) a partir de uma concentração total polimérica de 8% (m/m) variando a tensão aplicada (a) 23 kV; (b) 20 kV; (c) 17 kV. A vazão de ejeção foi fixada em 0,20 mL/h.

A Fig. 2 apresenta as imagens obtidas por MEV para a blenda de TMC/CMC variando-se a tensão aplicada. Novamente, ficou evidente a dependência entre a tensão aplicada e a morfologia da superfície, mesmo que se note a ausência de fibras. Parâmetros experimentais como tensão aplicada, distância seringa e coletor, concentração polimérica e vazão de ejeção são primordiais para o sucesso na obtenção das nanofibras. Porém deve-se ressaltar que o tipo de jato que o processo apresenta durante a formação das fibras influenciará as propriedades finais do material.

Influência da Vazão de Ejeção: A Fig. 3 ilustra as imagens da blenda de TMC/CMC (75/25) para uma concentração total polimérica igual a 4% (m/m) e ampliação igual a 5000x.

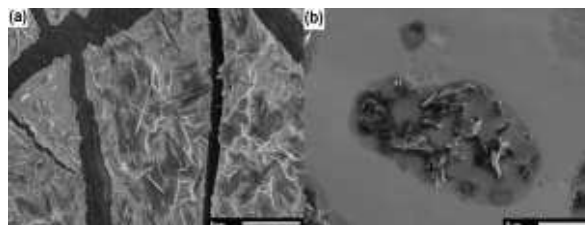


Fig 3. – Micrografias de MEV da blenda eletrofiada de TMC/CMC (75/25) a partir de uma concentração total polimérica de 4% (m/m) variando a vazão de ejeção (a) 0,40 mL/h; (b) 0,30 mL/h. A tensão aplicada foi fixada em 17 kV.

No presente trabalho, verificou-se a formação de um jato ramificado, ou seja, jatos são emitidos em várias direções. Este modo de jato ocorre

quando o potencial aplicado é muito maior que o potencial necessário (AZAD et al., 2005).

As superfícies provenientes da solução com 4% (m/m) de TMC/CMC obtidas a partir de diferentes vazões de ejeção mostraram-se heterogêneas (Fig.3-a). Uma maior vazão de ejeção levou a formação de “ilhas” na superfície do material. Importante ressaltar a influência que a distância entre a ponta da seringa e o coletor terá sobre a obtenção das fibras. A distância mínima garantirá a total evaporação do solvente e a máxima à estabilização do cone de Taylor (GOMES et al., 2007). De acordo com a literatura, a eletrofiação de polímero em soluções aquosas necessita de uma maior distância entre a ponta de seringa e o coletor do que solventes orgânicos altamente voláteis (BUCHKO et al., 1999).

A Fig. 4 ilustra as imagens da blenda de TMC/CMC (75/25) para uma concentração total polimérica igual a 8 % (m/m) e ampliação de 5000x.

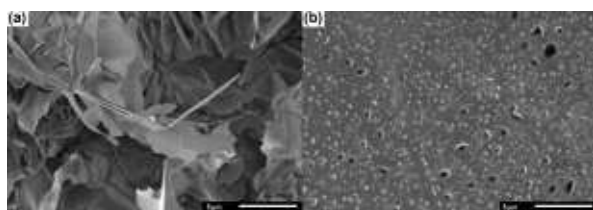


Fig 4. – Micrografias de MEV da blenda eletrofiada de TMC/CMC (75/25) a partir de uma concentração total polimérica de 8% (m/m) variando a vazão de ejeção (a) 0,30 mL/h; (b) 0,20 mL/h. A tensão aplicada foi fixada em 17 kV.

As imagens da Fig. 4 mostram em meio aquoso com tensão aplicada igual a 17 kV e vazão de ejeção de 0,30 e 0,20 mL/h, respectivamente. Para uma maior vazão de ejeção (0,30 mL/h) constata-se a presença de aglomerados (Fig.4-a) e para uma menor vazão de ejeção (0,20 mL/h) a presença de gotículas (Fig.4-b).

Conclusões

Neste trabalho procurou-se estudar a eletrofiação de solução polimérica em meio aquoso, apesar do devido conhecimento das dificuldades. O trabalho encontra-se em fase de aferir as melhores condições de obtenção de membranas de derivados hidrossolúveis de quitosana e celulose. As imagens de Microscopia Eletrônica de Varredura mostraram características mais gerais da superfície da blenda de TMC/CMC de forma a auxiliar nos futuros experimentos e

sucesso na preparação de nanofibras de TMC/CMC.

Agradecimentos

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede AgraNano – Embrapa e FAPESP pela bolsa de pós-doutorado concedida (nº processo: 2012/12889-0).

Referências

- AZAD, A.M.; MATTHEWS, T.; SWARY, J. Processing and characterization of electrospun Y2O3-stabilized ZrO2 (YSZ) and Gd2O3-doped CeO2 (GDC) nanofibers. *Material Science Engineering B*, v. 123, n. 3, p. 252-258, 2005.
- BRITTO, D.; ASSIS, O.B.G. A novel method for obtaining quaternary salt of chitosan. *Carbohydrate Polymers*, v. 69, n.2, p. 305-310, 2007.
- BRITTO, D.; ASSIS, O.B.G. Synthesis and mechanical properties of quaternary salts of chitosan-based films for food application. *Biological Macromolecules*, v. 41, n. 2, p. 198-203, 2007.
- BRITTO, D.; GOY, R.C.; CAMPANA-FILHO, S.P.; ASSIS, O.B.G. Quaternary salts of chitosan: History, antimicrobial features, and Prospects. *International J. Carbohydrate Chem.*, p. 1-11, 2011.
- BUCHKO, C.J.; CHEN, L.L.; YU, S.; MARTIN, D.C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. *Polymer*, v. 40, n. 26, p. 7397-7407, 1999.
- GOMES, D.S.; SILVA, A.N.R.; MORIMOTO, N.I.; MENDES, L.T.; FURLAN, R.; RAMOS, I. Characterization of an electrospinning process using different PAN/DM concentrations. *Polímeros-Ciencia e Tecnologia*, v. 17, n. 3, p. 206-211, 2007.
- PILLAI, C.K.S.; SHARMA, C.P. Electrospinning of Chitin and Chitosan Nanofibres. *Trends in Biomaterial & Artificial Organs*, v. 22, n.3, p.179-201, 2009.