

## OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS DE AMIDO POR ELETROFIAÇÃO

Mayara Coelho Sá<sup>1,2</sup>; Edson Tobias de Jesus<sup>1,2</sup>; Aline Aparecida Becaro<sup>2</sup>; Edjane Rocha dos Santos<sup>2</sup>; Elaine Cristina Paris<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidade Federal de São Carlos (UFSCar) - Departamento de Química, Rodovia Washington Luiz, s/n, Km 235 13565905, São Carlos, SP.

<sup>2</sup> LNNA- Laboratório Nacional de Nanotecnologia para o Agronegócio, Embrapa Instrumentação, Rua XV de Novembro 1452, 13560-970, São Carlos, SP. e-mail de contato: mayara.sa@ifma.edu.br

**Classificação:** Novos materiais e processos em nanotecnologia e suas aplicações no agronegócio

### Resumo

O objetivo principal desse trabalho é desenvolver nanofibras de amido através da eletrofiação. Na metodologia os grânulos de amido foram caracterizados por difração de raio-X e Infravermelho com propósito de verificar contaminantes existentes e a classificação do amido. Em seguida, as soluções poliméricas foram preparadas com diferentes concentrações, a saber: 15%; 16% e 17% (m/v) de amido, solubilizadas em ácido fórmico por 24 horas em temperatura ambiente e agitação mecânica constante. Os resultados da Micrografia Eletrônica de Varredura apresentaram nanofibras de diâmetro entre 40 a 240 nm. Foi possível obter nanofibras de amido com a técnica empregada, com potencial para aplicação nas áreas biomédicas, principalmente por sua elevada área superficial.

**Palavras-chave:** Síntese; Nanofibras; Amido.

### OBTENTION OF NANOFIBERS OF STARCH BY ELECTROSPINNING

#### Abstract

This work had as main objective the development of nanofibers of starch through the electrospinning. In the methodology of the starch granules were characterized by ray diffraction and infrared in order to verify existing contaminants and the type of starch used in the electrospinning of different concentration: 15%; 16 and 17% starch in formic acid stirred for 24 hours at room temperature, in addition to viscosity measurements. The results indicated that as nanofibers had a diameter of 40 to 240 nm, for the amylose and amylopectin starch. Finally, it was possible to obtain starch nanofibers, with potential for application in the biomedical areas, mainly due to the superficial surface.

**Keywords:** Synthesis; Nanofibres; Starch;

### 1 INTRODUÇÃO

O amido é constituído pela amilose e amilopectina. A primeira macromolécula é linear com unidades de glicose unidas por ligações glicosídicas nas posições  $\alpha$ -1,4, cristalina e solúvel em água fervente, com massa molar média de  $5 \times 10^6 \text{ g mol}^{-1}$  que apresenta aproximadamente 20% em porcentagem em massa de amido. A segunda macromolécula tem estrutura ramificada formada por unidades de glicose unidas em  $\alpha$ -1,4 e  $\alpha$ -1,6, apresenta composição média de 80% em massa, é insolúvel em água fervente e tem massa molar com variação de  $1 \times 10^8$  a  $4 \times 10^8 \text{ g mol}^{-1}$  (LANCUSKI et al 2015). As principais aplicações do amido estão voltadas para as indústrias têxteis, alimentícias, plásticas e farmacêuticas devido às suas vantagens que incluem ser um recurso natural com baixo custo, além de ser biocompatível e biodegradável (GOK et al 2016).

No entanto, existem algumas limitações durante a aplicação do amido e seus derivados, como por exemplo, a presença dos grupamentos hidroxila, na molécula do amido, conferindo propriedades hidrofílicas, que tornam os compostos derivados do amido sensíveis à umidade, além da baixa resistência mecânica e rápida biodegradação. Assim, para satisfazer as demandas industriais o amido tem sido cada vez mais investigado, principalmente, por apresentar potencial para a fabricação de nanofibras através da eletrofiação, sendo explorados em sistemas de liberação de fármacos, curativos e engenharia de tecidos (LANCUSKI et al 2015). Contudo, o principal desafio da síntese de amido por eletrofiação está associado a sua própria estrutura química, uma vez que a presença da amilopectina,

constituente ramificado da macromolécula não permite movimentações das fibras e nem mesmo orientação durante o processo de eletrofiação, uma alternativa seria a purificação da amilose, componente com liberdade de movimentação e orientação de suas cadeias que conduzem a formação de ligações de hidrogênio, porém a produção em larga escala é dispendiosa (CHEN et al, 2015). Diante do exposto, o principal objetivo é desenvolver fibras de amido, contendo amilose e amilopectina, para tornar viável a síntese de nanofibras de amido.

## 2 MATERIAL E MÉTODOS

Para obtenção de fibras puras de amido foram testadas as seguintes concentrações de amido/solvente: 15%, 16% e 17% (m/v), em ácido fórmico (Synth®), as quais foram agitadas por 24 horas em temperatura ambiente para completa solubilização do amido. A solução polimérica foi colocada em uma seringa de vidro 20 mL, com agulha de 18 G, onde a seringa foi adaptada a uma bomba de infusão com fluxo de 0,3 mL/h e posicionada a 5 cm de distância do coletor, logo em seguida foi aplicada tensão de 20 kV que projetou a solução polimérica em direção ao coletor com uma folha de alumínio. Conforme ilustração, Figura 1.

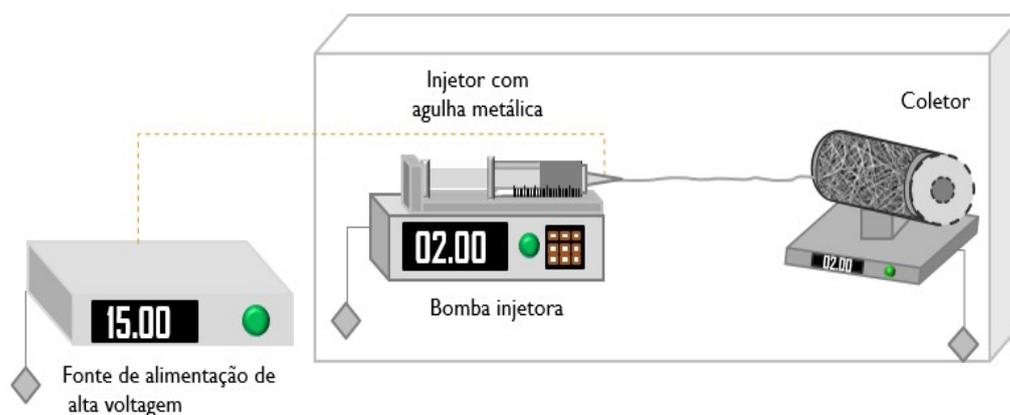


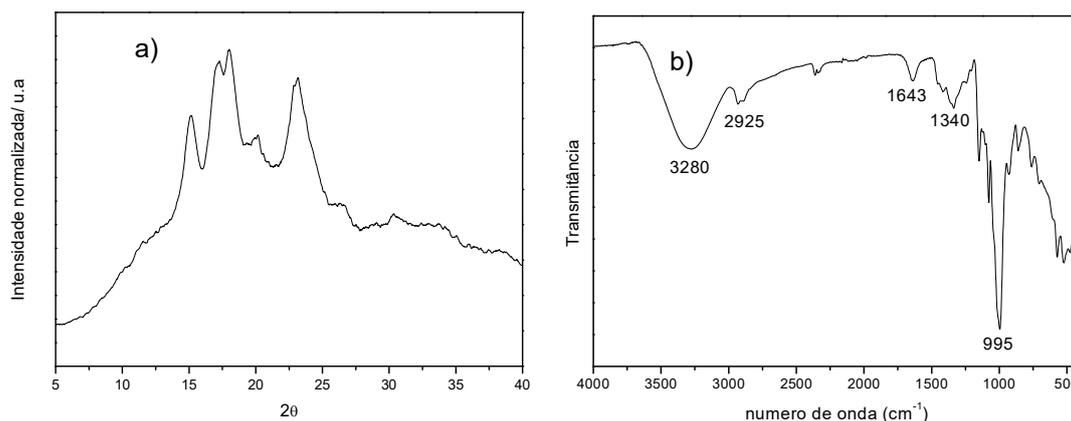
Figura 1. Sistema de eletrofiação

### 2.1 Caracterização das nanofibras

Inicialmente os grânulos de amido foi caracterizado através da difração de Raio X (DRX), no equipamento Shimadzu®, modelo LabX XRD-6000, utilizando radiação Cu-K $\alpha$  de  $\lambda=1,5406 \text{ \AA}$ . As condições de análise foram de  $\theta$ -2 $\theta$  com 2 $\theta$  variando de 5 a 40°, velocidade de varredura contínua de 1°min<sup>-1</sup>, na qual a amostra foi preparada pelo método do pó. Foi utilizada a espectrofotometria na Região do Infravermelho com Transformada de Fourier (FTIR), com o propósito de observar a presença de espécies na superfície da amostra, para essa análise foi utilizado o modo de transmitância no equipamento Bruker VERTEX FT-IR realizando-se 32 varreduras de 4000 a 400 cm<sup>-1</sup> e resolução de 4 cm<sup>-1</sup>. E por fim, para a determinação de forma, tamanho e distribuição das fibras foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) com fonte de emissão de campo, SEM-FEG (Scanning Electron Microscopy - Field Emission Gun) JEOL 6701, com fibras depositas sobre os stubb que foram recobertas com ouro.

## 3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

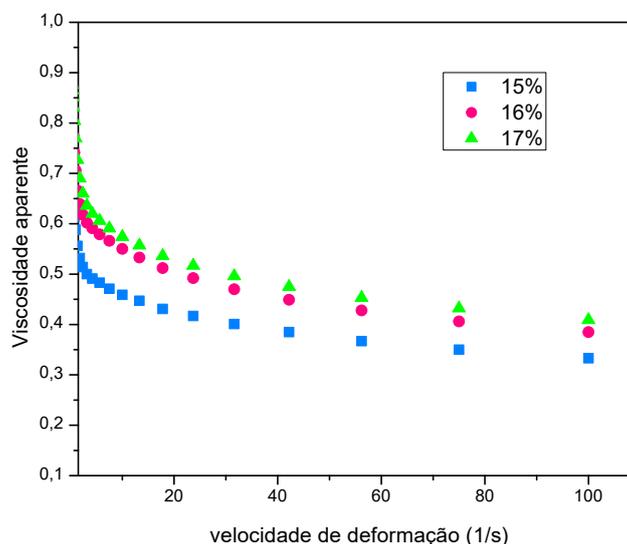
Os resultados de DRX e FTIR estão apresentadas na Figura 2a e 2b, respectivamente.



**Figura 2.** a) Difratoograma de raios X (amidex 3001) e b) Espectro de FTIR do amido

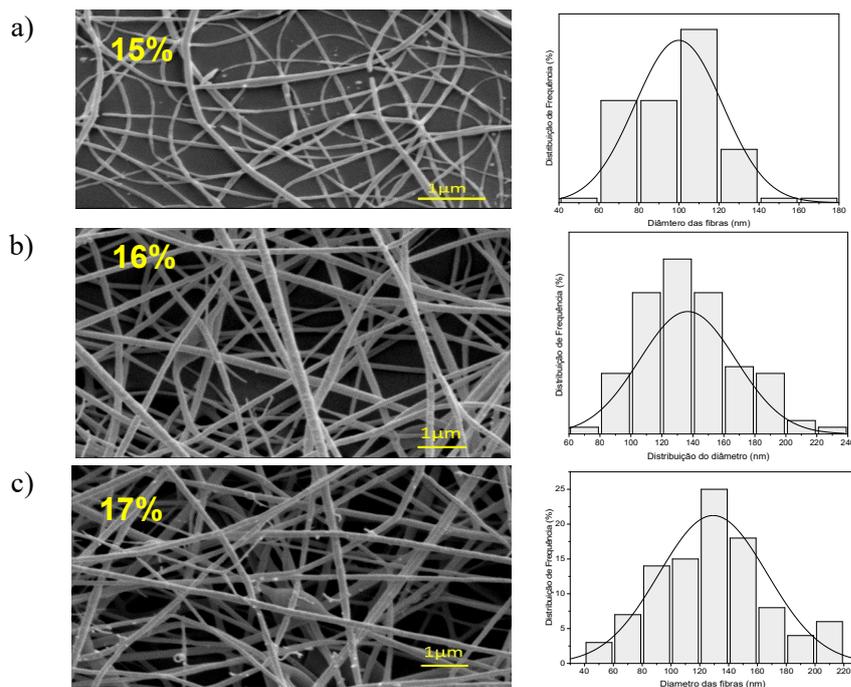
Os grânulos de amido nativo, Figura 2a, apresentaram uma cristalinidade tipicamente A, evidenciada por picos de difração característicos em  $15,0^\circ$ ;  $17,2^\circ$ ;  $18,0^\circ$  e  $23,2^\circ$  ( $2\theta$ ). A formação de estruturas cristalinas no amido é fortemente influenciada pela razão amilose/amilopectina e pelas condições de armazenamento (tempo, temperatura e umidade) das amostras, os resultados corroboram com aqueles reportados na literatura. Na Fig 2b, foi possível identificar nos grânulos de amido a banda larga na região de  $3400-3000$  e  $1643$   $\text{cm}^{-1}$  atribuídas ao estiramento e a deformação angular de ligações O-H da unidade glicosídica. Além dessas bandas, é possível observar a banda próximo a  $2925$   $\text{cm}^{-1}$ , atribuída a deformação axial de ligações C-H do anel. Já as bandas na região de  $1200$  a  $1000$   $\text{cm}^{-1}$  são consideradas bandas características do amido e são atribuídas a vibrações de deformação axial de C-O em alcoóis e a vibrações de deformação axial do sistema O-C-O. (CHEN et al, 2015)

Para fabricar nanofibras de amido, estudo das propriedades reológicas das soluções são necessários para produzir nanofibras por eletrospinação, sendo assim às três soluções apresentaram comportamento pseudoplástico (diminuição da viscosidade com o aumento da taxa de cisalhamento), conforme Figura 3.



**Figura 3.** Viscosidade aparente em função da velocidade de deformação

Na Figura 3, observou-se que as diferentes concentrações dos amidos em solução de ácido fórmico mostrou uma rápida diminuição da viscosidade à medida que as taxas de cisalhamento aumentaram de  $0,1$  para  $100$   $\text{s}^{-1}$ . Conforme reportado na literatura ocorre uma rápida diminuição na viscosidade é o resultado da lixiviação de amilose que diminuem a rede de emaranhamento. (LANCUSKI et al, 2015).



**Figura 4.** Fibra de amido e Distribuição de frequência do diâmetro das fibras em diferentes concentrações: a) 15%; b) 16% e c) 17% de amido

De acordo com a Figura 4, as fibras quanto ao aspecto morfológico não houve alinhamento ou direcionamento específico, na concentração de 15% o diâmetro médio de aproximadamente de 99,91 nm, na concentração de 16% o diâmetro foi de 136,68 nm e 17% apresentou diâmetro de 129,22 nm.

#### 4 CONCLUSÃO

Os resultados indicaram que foi obtida satisfatoriamente nanofibras por eletrospiação utilizando o amido contendo amilopectina e amilose. Essas fibras podem apresentar potencial para serem aplicadas na área farmacêutica, incluindo liberação de fármacos, curativos para feridas e engenharia de tecidos, devido principalmente a relação área superficial/volume ser elevada, ter propriedades biocompatíveis, biodegradáveis e bioabsorvíveis.

#### AGRADECIMENTOS

Agradecemos aos técnicos e analistas da Embrapa Instrumentação pelo suporte técnico. Alunos do Grupo de Pesquisa pela parceria. SISNANO/MCTI, CNPQ, CAPES, FINEP e Embrapa/ Rede AgroNano pelo apoio financeiro.

#### REFERÊNCIAS

CHEN. A. et al. Recent Progress in chemical modification of starch and its applications. RSC Adv, v.5, p. 67459-67474, 2015.

GÖK, M. K. et al. Development of starch based mucoadhesive vaginal drug delivery systems for application in veterinary medicine. Carbohydrate Polymers, v.136, p. 63–70, 2016

LANCUSKI, A. et al. Rheological Properties and Electrospinnability of High-Amylose Starch in Formic Acid. Biomacromolecules, p. A-D, 2015.