

4 CONCLUSÃO

Foi possível obter nanocompósitos amido/montmorillonita/amestrina capazes de incorporar uma quantidade elevada de herbicida. As boas interações entre os dois componentes amido (matriz) e montmorillonita (carga) mostraram um comportamento sinérgico. Os resultados obtidos de liberação de componentes ativos em água evidenciaram um comportamento de liberação lenta dos nanocompósitos comparado ao amido/amestrina. A análise estrutural de nanocompósitos deu provas de que o comportamento de liberação é governado pela interação entre os constituintes.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem o suporte financeiro da FAPESP, CNPq, CAPES e EMBRAPA do Brasil.

REFERÊNCIAS

ARIAS-ESTÉVEZ, M., LÓPEZ-PERIAGO, E., MARTÍNEZ-CARBALLO, E., SIMAL-GÁNDARA, J., MEJUTO, J., GARCÍA-RÍO, L. *Agric. Ecosyst. Environ.* 2008, 123, 247-260.

FERNÁNDEZ-PÉREZ, M., FLORES-CÉSPEDES, F., GONZÁLEZ-PRADAS, E., VILLAFRANCA-SÁNCHEZ, M., PÉREZ-GARCÍA, S. AND GARRIDO-HERRERA, F. J. *J. Agric. Food Chem* 2004, 52, 3888-3893.

EL BAHRI, Z. AND TAVERDET, J. L. *Polym. Bull.* 2005, 54, 353-363.

PEREIRA, E. I., MINUSSI, F. B., CRUZ, C. C. T., BERNARDI, A. C. C. AND RIBEIRO, C. J. *Agric. Food Chem.* 2012, 60, 5267-5272.

AVALIAÇÃO MORFOLÓGICA DE NANOFIBRAS DE PLA OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO UTILIZANDO O SOLVENTE DIMETILCARBONATO

Delne Domingos da Silva Parize^{1,3}, Juliano Elvis de Oliveira², José Manoel Marconcini³, *Luiz Henrique Capparelli Mattoso³

¹Universidade Federal de São Carlos (UFSCar). ²Universidade Federal da Paraíba (UFPB). ³Embrapa Instrumentação.

*luiz.mattoso@embrapa.br

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

Resumo

Nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA) tem sido obtidas por eletrospinning e spinning por sopro em solução utilizando-se solventes tais como clorofórmio e acetona, os quais são classificados como tóxicos e compostos orgânicos voláteis (VOCs). O objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do solvente dimetilcarbonato (DMC), que não é tóxico e não pertence à classificação dos VOCs, na produção de nanofibras de PLA por spinning por sopro em solução. Para isso, foi delineado um planejamento fatorial para avaliar a influência de três variáveis de processamento (concentração de polímero, taxa de injeção e pressão do ar) de sistemas PLA/DMC no diâmetro médio das nanofibras. A morfologia e os diâmetros das nanofibras de PLA foram analisados por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Apenas metade das condições propostas no planejamento produziu nanofibras em quantidade satisfatória para análise morfológica, impossibilitando uma análise estatística completa. Entretanto, os resultados obtidos foram bastante relevantes e indicaram que menores concentrações de polímero e maiores taxas de injeção favorecem a formação de fibras de menor diâmetro (~260 nm) com distribuição normal mais estreita. Desta maneira, é possível obter nanofibras de PLA por spinning por sopro em solução utilizando o DMC como solvente, porém para determinação das condições ótimas de processamento e das variáveis mais significativas em sistemas PLA/DMC é necessário uma análise estatística completa.

Palavras-chave: Fiação por sopro em solução; Poli(ácido láctico); Dimetilcarbonato.

MORPHOLOGICAL EVALUATION OF PLA NANOFIBERS OBTAINED BY SOLUTION BLOW SPINNING USING DIMETHYL CARBONATE SOLVENT

Abstract

Poly(lactic acid) (PLA) nanofibers has been obtained by eletrospinning and solution blow spinning using solvents such as chloroform and acetone, that are classified as toxic and volatile organic compounds (VOCs). The aim of this work was to evaluate the use of dimethyl carbonate (DMC) solvent, that is atoxic and is not classified as VOC, in the poly(lactic acid) (PLA) nanofibers production obtained by solution blow spinning. Thus, an experimental design was delineated to evaluate the influence of three processing variables (polymer concentration, feed rate and air pressure) of PLA/DMC systems in the average nanofibers diameter. The morphology and average diameters of the PLA nanofibers were analyzed by scanning electron microscopy (SEM). Only half of the proposed conditions in the design produced satisfactory quantity of nanofibers for morphological analysis, impeding a complete statistical analysis. However, the results were quite significant and indicated that lower polymer concentrations and higher feed rates produce smaller fiber diameters (~260 nm) with narrower normal distribution. Therefore, it is possible to obtain PLA nanofibers by solution blow spinning using DMC as solvent, however to determine the optimum processing conditions and the most significant variables of PLA/DMC systems is necessary a complete statistical study.

Keywords: Solution blow spinning; Poly(lactic acid); Dimethyl carbonate.

1 INTRODUÇÃO

Dentre as técnicas desenvolvidas para a produção de fibras poliméricas, a eletrofiação (*electrospinning*) se destaca por conseguir produzir fibras de menor diâmetro, variando entre 40 nm e 2 μm , enquanto as outras, como por exemplo a fiação a quente (*melt spinning*) e a fiação por jatos de ar em alta velocidade (*melt blowing*), produzem fibras com diâmetros entre 1 e 50 μm (MEDEIROS et al., 2009). Apesar da eletrofiação ser a técnica mais utilizada, sua maior limitação está na restrição dos solventes, além da necessidade do uso de uma fonte de alta tensão e produção de ozônio. Uma técnica recentemente desenvolvida e bastante promissora é a fiação por sopro em solução (*solution blow spinning*) (MEDEIROS et al., 2014), a qual produz fibras sem fontes de alta tensão e pode-se utilizar uma gama maior de solventes. A fiação por sopro em solução consiste em utilizar bocais concêntricos, na qual a solução polimérica é bombeada pelo bocal interno e o ar pressurizado pelo bocal externo. Quando a tensão superficial gerada pela solução polimérica é superada pelas forças aerodinâmicas provenientes do ar pressurizado, fluxos de arraste são gerados e a solução polimérica é lançada em direção ao coletor. Durante este trajeto, o solvente é evaporado formando fibras de diâmetros micro e/ou nanométricos (MEDEIROS et al., 2009). Dentre as várias aplicações, destacam-se a utilização destas fibras em processos de filtração de água e gases, biorremediação, além de aplicações na área médica para liberação controlada de fármacos. Sendo assim, o objetivo deste trabalho foi avaliar o uso do solvente dimetilcarbonato (DMC) na produção de nanofibras de poli(ácido láctico) (PLA) por fiação por sopro em solução, uma vez que este solvente não é tóxico e não pertence à classificação de compostos orgânicos voláteis (VOC).

2 MATERIAIS E MÉTODOS

Os materiais utilizados para produção das nanofibras poliméricas por fiação por sopro em solução foram o poli(ácido láctico) (PLA), adquirido da Biomater (São Carlos, Brasil) ($M_n = 125.000 \text{ g.mol}^{-1}$) e o solvente dimetilcarbonato (DMC), obtido da Sigma-Aldrich (D152927). Para melhor avaliação dos resultados, foi delineado um planejamento fatorial 2^3 tendo como variável resposta o diâmetro médio das nanofibras formadas. Os fatores e níveis utilizados foram: concentração do polímero ($A_{-1} = 8\% \text{ m/v}$ e $A_{+1} = 10\% \text{ m/v}$); taxa de injeção ($B_{-1} = 0,9 \text{ mL.h}^{-1}$ e $B_{+1} = 1,8 \text{ mL.h}^{-1}$) e pressão do ar ($C_{-1} = 0,2 \text{ MPa}$ e $C_{+1} = 0,4 \text{ MPa}$). O planejamento fatorial encontra-se descrito na Tabela 1, totalizando 8 experimentos.

Tabela 1. Planejamento fatorial para processamento por fiação por sopro em solução

Experimentos	Fatores		
	Concentração de PLA	Taxa de injeção	Pressão do ar
	A	B	C
1	-1	-1	-1
2	+1	-1	-1
3	-1	+1	-1
4	-1	-1	+1
5	+1	+1	-1
6	+1	-1	+1
7	-1	+1	+1
8	+1	+1	+1

Para a preparação das soluções, o PLA e o DMC foram dispostos em um frasco com tampa conforme concentração desejada e mantidos sob agitação magnética por 24h a 50°C. Após a solubilização, a solução foi transferida para uma seringa de vidro de 10 mL e conectada ao sistema de fiação por sopro em solução, mantendo a distância de trabalho em 10 cm e rotação a 180 rpm. Para avaliação da morfologia das nanofibras de PLA, amostras foram coletadas e analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) utilizando um microscópio eletrônico de varredura Carl Zeiss DSM 940-A, à 10 kV. As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de ouro (± 15 nm). Os diâmetros das nanofibras foram obtidos com auxílio do *software* ImageJ, sendo coletados pelo menos 100 medidas aleatórias de cada amostra para cálculo do diâmetro médio.

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Planejamento fatorial

Dos experimentos previstos pelo planejamento fatorial, apenas metade das condições propostas produziu nanofibras em quantidade satisfatória para análise morfológica, sendo estas os experimentos 3, 4, 6 e 7 (Tabela 1). Embora não tenha sido possível analisar metade dos experimentos, impossibilitando uma análise estatística completa, os resultados foram bastante relevantes.

3.2 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) estão na Figura 1. Observa-se que as fibras são homogêneas sem a formação de grânulos (*beads*).

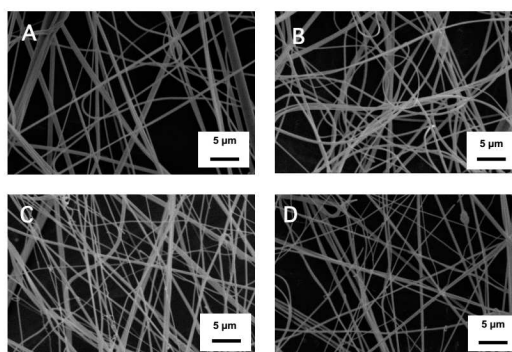


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV das nanofibras de PLA produzidas por fiação por sopro em solução utilizando DMC como solvente: A) 10% m/v – 0,9 mL.h⁻¹ – 0,4 MPa; B) 8% m/v – 0,9 mL.h⁻¹ – 0,4 MPa; C) 8% m/v – 1,8 mL.h⁻¹ – 0,2 MPa; D) 8% m/v – 1,8 mL.h⁻¹ – 0,4 MPa.

3.3 Diâmetro médio das nanofibras

Os diâmetros das nanofibras foram obtidos com o auxílio do *software* ImageJ e pelo menos 100 medidas aleatórias foram coletadas de cada amostra para determinação do diâmetro médio. O gráfico da Figura 2 mostra o histograma da distribuição normal dos diâmetros, bem como o valor médio, desvio padrão e número de dados coletados por amostra. Observou-se que a amostra com concentração de PLA de 10% m/v apresentou uma distribuição normal mais larga quando comparada às amostras com concentração de 8% m/v, indicando que a variação dos diâmetros se distribui de forma mais homogênea. Já as amostras com menor concentração de PLA apresentaram uma distribuição normal mais estreita, sugerindo que uma maior quantidade de nanofibras possui diâmetros mais próximos do seu valor médio. É possível observar também que reduzindo a concentração e mantendo as outras variáveis fixas, os diâmetros médios apresentaram valores bastante próximos (391 e 355 nm). Notou-se também que com o aumento da taxa de injeção de 0,9 para 1,8 mL.h⁻¹ ocorreu um estreitamento da curva de distribuição e uma redução no tamanho médio das nanofibras dos sistemas estudados, indicando que uma maior taxa de injeção favorece a formação de fibras de menor diâmetro (254 e 259 nm). Estes resultados diferem da literatura, como reportado por Oliveira et al. (2011). Com relação à pressão do ar, não foi observado diferenças significativas entre as amostras, porém sabe-se que este é um fator bastante importante na fiação por sopro em solução, pois a força motriz do sistema ocorre devido à pressão de arraste do ar conduzindo o polímero em solução até o coletor, no qual durante este trajeto o solvente é evaporado. Possivelmente, o fator pressão do ar somado ao fator concentração de polímero foi responsável pela não produção de fibras das outras condições estudadas, pois com a maior concentração de PLA (10% m/v), apenas a amostra com maior pressão do ar (0,4 MPa) e menor taxa de injeção (0,9 mL.h⁻¹) foi possível obter fibras, indicando que nas outras condições a força de arraste do ar não venceu a tensão superficial da solução. Pelo mesmo motivo pode-se justificar a dificuldade em produzir nanofibras na amostra com concentração de PLA de 8% m/v com menor taxa de injeção (0,9 mL.h⁻¹) e menor pressão do ar (0,2 MPa). Medeiros et al. (2009) obteve diâmetros das nanofibras variando entre 80-260 nm por fiação por sopro em solução utilizando o PLA com o solvente tetrafluoretileno (TFE), diâmetros menores do que os encontrados com DMC, porém segundo Oliveira et al. (2013) utilizando uma mistura de clorofórmio e acetona na proporção 3:1 foi possível obter diâmetro médio de 289±93 nm, valor próximo ao obtido neste trabalho. Estes resultados comparados com a literatura evidenciam que o tipo de sistema polímero/solvente influencia diretamente nos diâmetros das fibras.

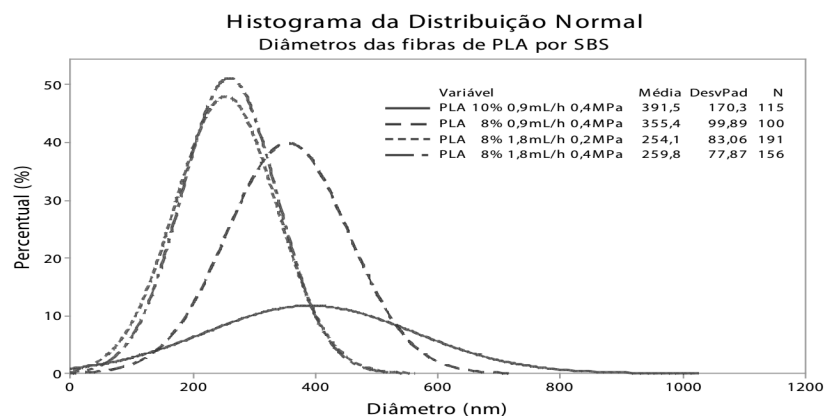


Figura 2. Histograma da distribuição normal dos diâmetros das fibras obtidas por fiação por sopro em solução.

4 CONCLUSÃO

Observou-se que é possível obter nanofibras de PLA por fiação por sopro em solução utilizando o DMC como solvente, sendo que os resultados indicaram que menores concentrações de PLA e maiores taxas de injeção favorecem a formação de fibras de menor diâmetro com distribuição normal mais estreita. Entretanto, para determinação das condições ótimas de processamento e das variáveis mais significativas, é necessária uma análise estatística completa.

AGRADECIMENTOS

Os autores agradecem a Embrapa Instrumentação pela infraestrutura e a CAPES/CNPq pelo auxílio financeiro.

REFERÊNCIAS

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 113, p. 2322-2330, 2009.

MEDEIROS, E. S.; GLENN, G. M.; KLAMCZYNSKI, A. P.; ORTS, W. J.; MATTOSO, L. H. C. US8641960: Solution Blow Spinning. Washington, 2014.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; MARCONCINI, J. M.; MATTOSO, L. H. C.; GLENN, G. M.; MEDEIROS, E. S. Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning. *J. Appl. Polym. Sci.*, v. 129, p. 3672-3681, 2013.

OLIVEIRA, J. E.; MORAES, E. A.; COSTA, R. G. F.; AFONSO, A. S.; MATTOSO, L. H. C.; ORTS W. J.; MEDEIROS, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly(D,L-lactide) obtained by solution blow spinning: process and solution variables. *J. Appl. Polym. Sci.*, Vol. 122, p. 3396-3405, 2011.

CARACTERIZAÇÃO FÍSICO-QUÍMICA E MORFOLÓGICA DE ANTIBIÓTICO β -LACTÂMICO ENCAPSULADO EM NANOPARTICULAS PARA O TRATAMENTO DE INFECÇÕES BOVINAS

R. G. Castanheira¹, R. S. Araújo¹, L. T. Oliveira¹, G. M. Garcia¹, J. M. C. Vilela², H. M. Brandão³, *V. C. F. Mosqueira¹

¹Laboratório de Desenvolvimento Galênico e Nanobiotecnologia, CIPHARMA, Universidade Federal de Ouro Preto, Ouro Preto, MG. ²Centro Tecnológico de Minas Gerais (CETEC-MG), Belo Horizonte. *vamosqueira@gmail.com

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

Abstract

Os antibióticos β -lactâmicos (BL) são amplamente utilizados na prática veterinária devido à sua atividade contra bactérias gram-positivas, especialmente *Staphylococcus spp.* Portanto, o objetivo desse estudo foi o preparo, a caracterização físico-química e morfológica e estudo de encapsulação de NP de carga positiva contendo BL, as quais também podem ser empregadas em estudos de biodistribuição.

Keywords: mastite bovina, nanopartículas, caracterização físico-química

Publicações relacionadas: artigos submetidos

Araújo, RS, Vilela JMC, Andrade MS, Kano EK, Lange CC, Paiva e Brito MAV, Castanheira RG, Brandão HM, Mosqueira VCF. Cloxacillin benzathine polymeric nanocapsules for veterinary use: quantification and assay validation, release kinetic and in vivo antimicrobial effect.

Castanheira RG, Araújo, RS, Vilela JMC, Andrade MS, Brandão HM, Mosqueira VCF. Bioadhesive nanoparticles for mastitis treatment: characterization, release kinetic and ex vivo interaction with bovine mammary gland.

Dissertação de mestrado defendida no PPG Ciências Farmacêuticas UFOP (Castanheira RG, Nanopartículas bioadesivas para administração intramamária: desenvolvimento, caracterização físico-química, cinética de liberação e avaliação biológica ex vivo).