

SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE SOLUÇÕES DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)
CONTENDO NANOPARTÍCULAS DE PRATA PARA FIAÇÃO POR SOPRO EM
SOLUÇÃOM. S. Azerêdo^{1,2,*} e J. M. Marconcini²

¹ Universidade Federal de São Carlos, Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PPGCEM/UFSCar), Rod. Washington Luis, km 235, CEP 13565-905, São Carlos, São Paulo

² Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio (LNNA), Embrapa Instrumentação, R. XV de novembro, 1452, CEP 13560-970, São Carlos, São Paulo

* Autor correspondente, e-mail: marina.azeredo16@gmail.com

Resumo: Neste trabalho foram sintetizadas nanopartículas de prata em solução de poli(ácido láctico). Nitrato de prata foi adicionado nas concentrações de 0%, 0,010%, 0,015%, 0,020% e 0,025% m/m (com relação ao polímero), que foi reduzido por borohidreto de sódio em solução aquosa. Por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), foi observado a presença de nanopartículas de prata em solução devido a sua ressonância de plasmon de superfície. A partir de dados de reometria rotacional, foi observado o caráter predominantemente newtoniano das soluções poliméricas. Em termos gerais, a presença de nanopartículas de prata diminuiu a viscosidade da solução de poli(ácido láctico).

Palavras-chave: Poli(ácido láctico); nanopartículas de prata; reometria; Uv-vis.

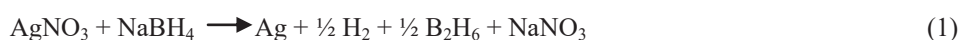
**SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF POLY (LACTIC ACID) SOLUTIONS
CONTAINING SILVER NANOPARTICLES FOR SOLUTION BLOWING**

Abstract: In this work silver nanoparticles were synthesized in poly (lactic acid) solution. Silver nitrate was added at concentrations of 0%, 0.010%, 0.015%, 0.020% and 0.025% w/w (relative to the polymer), which was reduced by sodium borohydride in aqueous solution. Ultraviolet-visible absorption (UV-vis) absorption spectroscopy showed the presence of silver nanoparticles in solution due to their surface plasmon resonance. From rotational rheometry data, the predominantly Newtonian character of the polymeric solutions was observed. In general terms, the presence of silver nanoparticles decreased the viscosity of the poly (lactic acid) solution.

Keywords: Poly (lactic acid); silver nanoparticles; rheometry; Uv-vis.

1. Introdução

Nanopartículas de prata podem conferir propriedades óticas, elétricas e promover atividade antibacteriana, que são desejáveis em membranas filtrantes, embalagens, tecidos, entre outros. Sua principal rota de obtenção é por redução de sais de prata, pelo borohidreto de sódio em solução aquosa, como está demonstrado na reação química a seguir. Para esta reação, Mulfinger et al. (2007) demonstrou que a melhor razão molar entre NaBH₄ e AgNO₃ é de [2:1], onde se obtém uma suspensão coloidal estável.



Entender a reologia de sistemas poliméricos auxilia no processo de fiação por sopro em solução, visto que nesse processamento as soluções poliméricas estão sujeitas a altas velocidades e altas taxas de cisalhamento. Além disso, sabe-se que a concentração polimérica tem uma importante função no processo de fiação, assim como sua viscosidade, pois ela determina o número de

enrosocos mínimos para possibilitar a formação do fio contínuo, e, após o processamento, ela determina no diâmetro médio de fibras (Medeiros et al, 2009). Como a síntese de nanopartículas de prata em poli(ácido láctico) (PLA) é pouco explorada, este trabalho tem como objetivo sintetizar nanopartículas de prata em solução de PLA e avaliar o comportamento reológico da solução quando incorporada à diversas concentrações de nanopartículas de prata.

2. Materiais e Métodos

2.1. Materiais

Neste trabalho foram utilizados para as soluções poliméricas o poli(ácido láctico) (PLA) da Natureworks (Ingeo 3251D), diclorometano (99,5%), da Alphatec, e dimetilformamida (99,8%), da LS Chemicals. Para a obtenção de nanopartículas de prata foram utilizados nitrato de prata (99,8%), da Reatec, e borohidreto de sódio (>98%), da Vetec.

2.2. Metodologia

As soluções de PLA (12% m/v) foram obtidas utilizando os solventes diclorometano e dimetilformamida com relação de 9/1 v/v, respectivamente. Os pellets de PLA foram secos previamente em estufa por 2h a 45°C. A solubilização foi feita por 2h em agitação constante. O procedimento descrito a seguir foi baseado no método de Shameli et al (2010), onde soluções aquosas de nitrato de prata e borohidreto de sódio foram feitas em separado, para posterior mistura com a solução polimérica. A relação molar de AgNO_3 e NaBH_4 foi mantida em 1:2 mol, respectivamente, e a quantidade de água deionizada total a ser adicionada foi estipulada em 5 mL para cada 20 mL de solução polimérica. Após a completa solubilização do polímero nos solventes, a solução foi resfriada em gelo, que foi mantido até o final do processo de síntese. Após 40 min de resfriamento, houve a adição de solução aquosa de nitrato de prata, com quantidades de 0,010%; 0,015%; 0,020% e 0,025% m/m (relativa à massa de polímero), e, logo em seguida, a adição gota-a-gota da solução aquosa com borohidreto de sódio. A agitação em baixa temperatura prosseguiu por mais 1h30. Após esse processo, as soluções foram vertidas em placas de petri e colocadas em estufa com circulação de ar a 45°C, por 20 horas. A seguir, os filmes de PLA com nanopartículas de prata foram ressolubilizados em diclorometano, para se atingir a mesma concentração mencionada anteriormente de 12% m/v.

Em seguida, as soluções poliméricas foram analisadas por espectroscopia de absorção no ultravioleta-visível (UV-vis), em um equipamento Shimadzu MultSpec-150, no intervalo de 300-800 nm. O perfil reológico das soluções também foi observado em um reômetro rotacional (Anton Paar Physica), onde a taxa de cisalhamento variou de 1 a 100 s^{-1} a 25° C.

3. Resultados e Discussão

A partir do espectro de absorção no UV-vis das soluções de PLA com nanopartículas de prata, apresentado na Fig. 1a, foi possível observar a presença de uma banda de absorção perto de 400 nm, onde ocorre a ressonância de plasmon de superfície das nanopartículas de prata. Também foi observável que a absorbância nessa região aumentou à medida que a quantidade de nitrato de prata foi maior - o que garantiu que um número maior de nanopartículas foi produzido. Estes resultados estão em concordância com os estudos de Kim et al. (2010) e Shameli et al. (2010). Considerando que em 400 nm existe a presença das nanopartículas de menor tamanho (10-30 nm), foi feita uma curva de calibração de teor de nitrato de prata com R^2 de 0,992. Os resultados estão expostos na Fig. 1b.

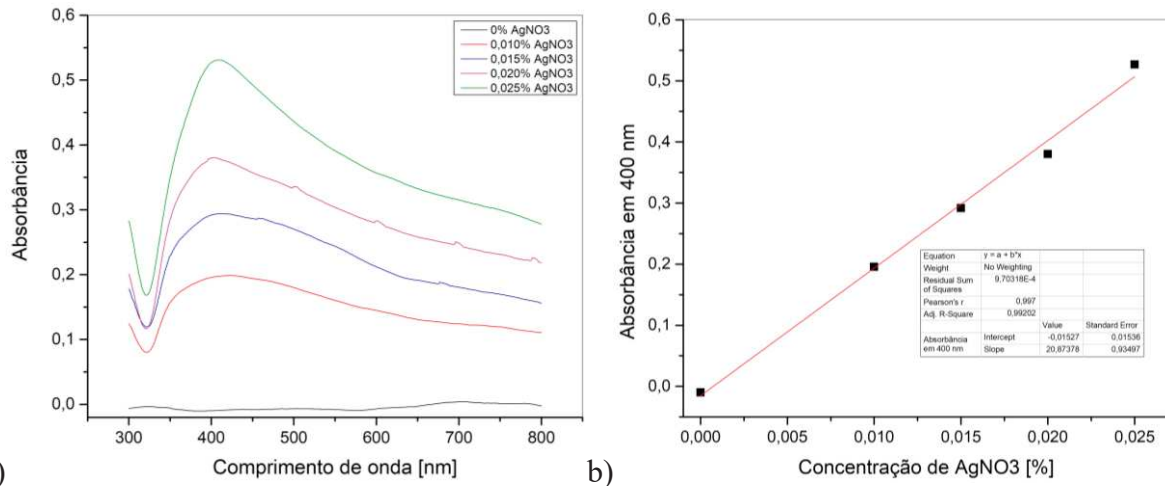


Figura 1. a) Espectros de absorção no UV-vis das nanopartículas de prata em solução de PLA para diversas concentrações. b) Curva de calibração de teor de nitrato de prata (AgNO₃) por absorção no UV-vis.

A partir dos dados de reometria rotacional (Fig. 2a), é possível observar que as soluções poliméricas obtiveram comportamento newtoniano entre as taxas de 10 e 100 s⁻¹. Também foi observado que as soluções com adição de nanopartículas de prata tiveram viscosidades menores que a solução de PLA sem adição de nitrato de prata, o que sugere que a presença das nanopartículas separam as moléculas, diminuindo os seus enrosocos. Esse resultado é corroborado com o trabalho de Cacciotti et al. (2014), onde a adição de nanopartículas de prata (1% m/m) em solução de PLA diminuiu a sua viscosidade dinâmica de 163 cP para 155 cP.

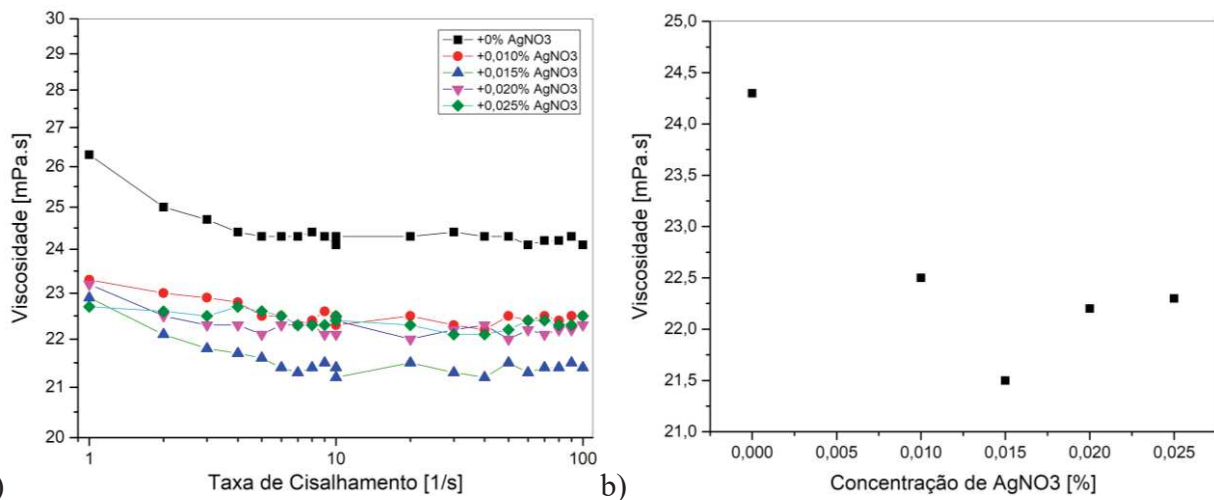


Figura 2. a) Viscosidade versus taxa de cisalhamento para diversas concentrações de nitrato de prata em solução de PLA. b) Valores de viscosidade versus concentração de nitrato de prata para a taxa de cisalhamento fixa de 90 s⁻¹.

Ao fazer uma aproximação com um fluxo capilar isotérmico e newtoniano, temos que a taxa de cisalhamento na parede da agulha de um sistema de fiação por sopro em solução é cerca de 90 s⁻¹, para uma taxa de injeção de 7 mL/h. Por conta disso, na Fig. 2b, a viscosidade das soluções nessa taxa de cisalhamento pode ser observada. Com relação aos pontos apresentados, há um tendência de diminuição da viscosidade com o aumento de nitrato de prata para as amostras com 0,010 e 0,015% de AgNO₃. Considerando que o diclorometano apresenta ponto de ebulição baixo (39,6° C), a concentração de polímero pode ter aumentado nas amostras com 0,020 e 0,025% de AgNO₃, e sua viscosidade também.

4. Conclusões

Neste trabalho foram obtidas com êxito soluções de poli(ácido láctico) com nanopartículas de prata que foram produzidas in situ, por meio de reação de redução do sal nitrato de prata. A partir do espectro de absorvância no UV-vis, foi constatado que à medida que a adição de nitrato de prata aumentou, a banda de absorção foi maior, o que reflete a quantidade de nanopartículas formadas que também foi maior. Por conta disso, foi possível fazer um ajuste linear a fim de se obter uma curva de calibração relativa ao teor de nitrato de prata adicionada à solução polimérica. O ajuste foi feito com $R^2=0,992$, o que mostra boa correlação entre as variáveis. Com relação ao ensaio de reometria rotacional, foi verificado que as soluções poliméricas tiveram comportamento predominantemente newtoniano e que a adição de nanopartículas de prata diminuiu a viscosidade das soluções. Efeitos de evaporação de solvente foram verificados nas amostras de 0,020 e 0,015% m/m de $AgNO_3$, e por isso essas amostras não seguiram a tendência de diminuição de viscosidade com o aumento de nitrato de prata. Conclui-se que se utilizado em sistemas de fiação por sopro em solução, as nanopartículas de prata em solução de PLA podem ser utilizadas como redutores de viscosidade, ajustando-a a valores desejáveis.

Agradecimentos

O presente trabalho foi realizado com apoio da Coordenação de Aperfeiçoamento de Pessoal de Nível Superior – Brasil (CAPES) – Código de Financiamento 001. A autora também agradece ao Laboratório Nacional de Nanotecnologia aplicada ao Agronegócio (LNNA) da Embrapa Instrumentação e Rede Agronano pela infraestrutura e equipamentos utilizados.

Referências

- CACCIOTTI, Ilaria et al. Effect of silver nanoparticles and cellulose nanocrystals on electrospun poly (lactic) acid mats: Morphology, thermal properties and mechanical behavior. **Carbohydrate polymers**, v. 103, p. 22-31, 2014.
- KIM, Eun Seon; KIM, Seong Hun; LEE, Chang Hwan. Electrospinning of polylactide fibers containing silver nanoparticles. **Macromolecular Research**, v. 18, n. 3, p. 215-221, 2010.
- MEDEIROS, Eliton S. et al. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. **Journal of applied polymer science**, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- MULFINGER, Lorraine et al. Synthesis and study of silver nanoparticles. **Journal of chemical education**, v. 84, n. 2, p. 322, 2007.
- SHAMELI, Kamyar et al. Silver/poly (lactic acid) nanocomposites: preparation, characterization, and antibacterial activity. **International journal of nanomedicine**, v. 5, p. 573, 2010.