

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

**Rede de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio  
Anais do V Workshop 2009**

Odílio Benedito Garrido de Assis  
Wilson Tadeu Lopes da Silva  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Editores

Embrapa Instrumentação Agropecuária  
São Carlos, SP  
2009

**Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:**

**Embrapa Instrumentação Agropecuária**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
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](mailto:sac@cnpdia.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: Dr. Luiz Henrique Capparelli Mattoso  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori,  
Dr. João de Mendonça Naime,  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dr. Paulo Sérgio de Paula Herrmann Junior

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Normalização bibliográfica: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa: Manoela Campos e Valentim Monzane  
Imagem da Capa: Imagem de AFM de nanofibra de celulose - Rubens Bernardes Filho  
Edição eletrônica: Manoela Campos e Valentim Monzane

**1ª edição**

1ª impressão (2009): tiragem 200

**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 Agropecuária**

---

Anais do V Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao  
agronegócio 2009 - São Carlos: Embrapa Instrumentação  
Agropecuária, 2009.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia - Evento. I. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
II. Silva, Wilson Tadeu Lopes da. III. Mattoso, Luiz Henrique  
Capparelli. IV. Embrapa Instrumentação Agropecuária

---

© Embrapa 2009



---

## NANOFIBRAS DE PVA/TiO<sub>2</sub> PREPARADAS VIA ELETROFIAÇÃO

---

Rodrigo G. F. Costa<sup>1,2</sup>, Caue Ribeiro<sup>1\*</sup>, Luiz H. C. Mattoso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos-SP, Brasil

<sup>2</sup>Laboratório de Nanotecnologia Aplicado ao Agronegócio, Embrapa Instrumentação Agropecuária, Rua XV de Novembro, 1452, São Carlos-SP, 13560-970, Brasil

\*caue@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: 01.05.1.01.04.04

---

### Resumo

Foram preparadas nanofibras de PVA/TiO<sub>2</sub> anatase utilizando o processo de eletrofiação. Estas nanofibras foram caracterizadas através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), difração de raios-x, espectroscopia de energia dispersiva (EDS) e espectroscopia de reflectância difusa no UV-vis. Os valores dos diâmetros médio das nanofibras variaram entre 350 e 150 nm, dependendo da quantidade de TiO<sub>2</sub> presente na fibra. O carregamento com TiO<sub>2</sub> mudou a absorção da luz na região do UV.

**Palavras-chave:** eletrofiação, PVA, TiO<sub>2</sub> anatase, nanopartículas, nanofibras, nanocompósitos.

---

### Introdução

Na última década e, principalmente, nos últimos anos o processo de eletrofiação tem sido muito utilizado tanto nas universidades quanto nas indústrias para se preparar nanofibras (GREINER e WENDORFF, 2007). Com esta técnica é possível obter nanofibras com alta razão área superficial/volume (LI e XIA, 2004). Dentre os vários polímeros pesquisados na engenharia de materiais, o poli(álcool vinílico)(PVA) é um dos mais usados para se preparar nanofibras, devido a sua biodegradabilidade, hidrofiliçidade, estabilidade térmica e boas propriedades físicas (HE e GONG, 2003). Entretanto, a incorporação de nanopartículas ao PVA, como metais e óxidos, pode fazer com que estes materiais possuam novas propriedades, como por exemplo, catalíticas e óticas. Devido às boas propriedades do dióxido de titânio, tais como atividade fotocatalítica, fotoestabilidade e não-toxicidade, este material tem sido usado como carga nos nanocompósitos. Porém, poucos são os trabalhos nos quais o dióxido de titânio foi usado como carga nas nanofibras de PVA (WU et al., 2008).

Neste trabalho, nós desenvolvemos uma metodologia para se preparar nanofibras de PVA/TiO<sub>2</sub> e investigamos suas propriedades.

### Materiais e métodos

As soluções nanocompósitas foram preparadas em duas etapas. Na primeira etapa, o PVA foi solubilizado em água com agitação magnética e aquecimento por cerca de 2h a 80°C. Em seguida, o dióxido de titânio anatase foi disperso em água utilizando um ultra-som. Na segunda etapa, as duas soluções foram misturadas e agitadas magneticamente. Assim, foram obtidas soluções nanocompósitas com a porcentagem de TiO<sub>2</sub> variando entre 5 e 30% (massa de TiO<sub>2</sub>/massa de PVA). Estas soluções foram colocadas numa seringa cuja ponta da agulha foi conectada a uma fonte de alta tensão. Um mandril de alumínio aterrado foi usado como coletor. A velocidade do coletor foi de 30 rpm e a velocidade de injeção da solução foi de 0,7 ml/h. Estas soluções foram eletrofiadas na temperatura de 25°C. Os parâmetros do processo e da solução estão apresentados na Tabela 1.



**Tabela 1.** Parâmetros do processo e da solução.

% TiO <sub>2</sub>	Campo elétrico aplicado (KV/cm)	Condutividade elétrica da solução (mS/cm)	Viscosidade da solução (Pa/s)
0	0,80	1,522	1,310
5	0,80	1,610	0,655
30	1,75	1,640	0,188

As mantas eletrofiadas foram secas na estufa por 8h na temperatura de 60°C para posteriormente serem caracterizadas.

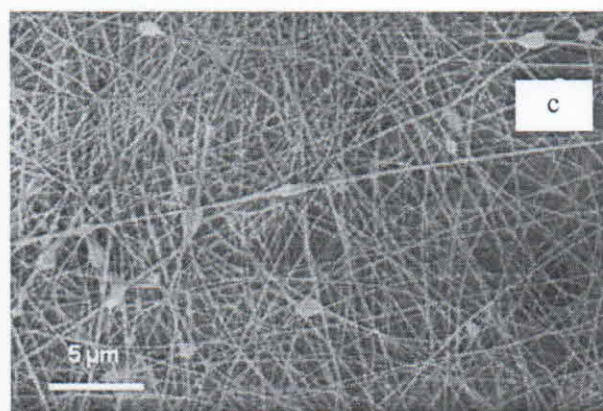
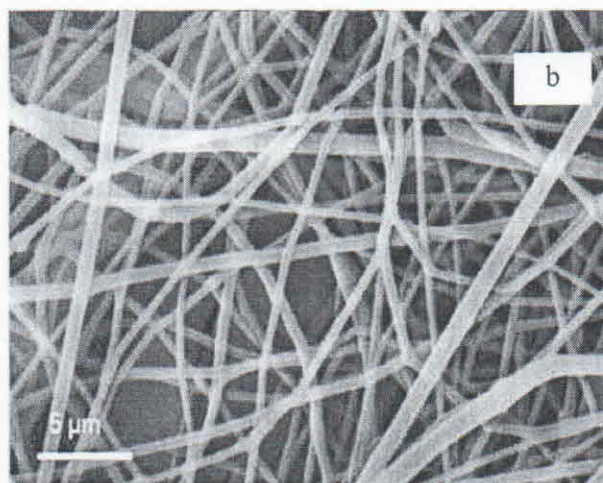
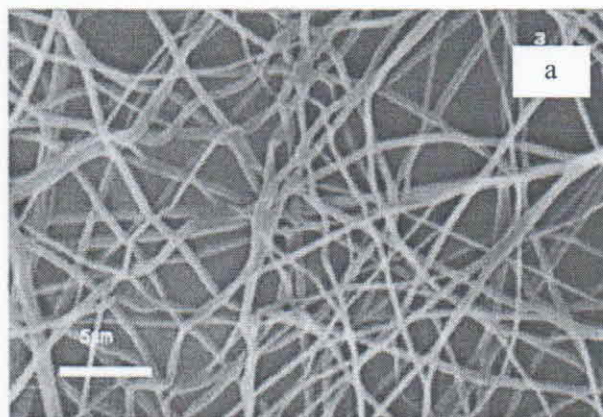
As nanofibras foram caracterizadas quanto à morfologia utilizando um Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV) (Leo 440). Também, foi feito o mapa de EDS e o Espectro de EDS. Os difratogramas de raios-x das amostras foram obtidos utilizando um difratômetro Rigaku Max 2500 PC, com o ângulo de incidência variando de 5° a 70° (2θ). Os espectros de reflectância difusa no UV-vis foram obtidos com um espectrofotômetro da marca Varian Cary 5G. Estes espectros foram plotados utilizando a função de Kubelka-Munk (k/S) em função do número de onda (GONÇALVES e PETTER, 2007).

## Resultados e discussão

A fim de observar as morfologias das nanofibras e a dispersão das nanopartículas de TiO<sub>2</sub> no PVA, foram feitas as análises por MEV (Fig. 1). As micrografias foram obtidas para as fibras de PVA, PVA/TiO<sub>2</sub>(5%) e PVA/TiO<sub>2</sub>(30%). Nota-se, nas três micrografias que as morfologias das amostras são uniformes e parecidas. Entretanto, observa-se um maior número de *beads* para a fibra com maior carregamento de TiO<sub>2</sub>(30%). Não foi possível determinar o comprimento das fibras, mas aparentemente foi da ordem de micrometros. A análise estatística mostrou que o diâmetro médio das fibras de PVA e PVA/TiO<sub>2</sub>(5%) variou de 200 a 600 nm, enquanto que para a nanofibra com maior carregamento de óxido de titânio (30%), o diâmetro variou de 70 a 230 nm. Neste caso, os dois parâmetros que podem influenciar no diâmetro médio das fibras são o campo elétrico aplicado e a viscosidade das soluções (Tabela 1).

Com o objetivo de verificar os efeitos do processo de eletrofiação e da adição das nanopartículas na cristalização do PVA, foram feitos os difratogramas de raios-x do pó de PVA e das três nanofibras (Fig. 2). Ao comparar os difratogramas do pó de PVA(a) e da nanofibra de PVA(b), observa-se uma inversão na intensidade dos picos em 2θ= 19.9 and 23.2°, o que indica que houve um processo de texturização nas fibras (ZONG et al., 2002). Também, nota-se a presença de outros picos na fibra de PVA puro, indicando que houve um aumento da cristalinidade devido à eletrofiação. Para a nanofibra com menor porcentagem de TiO<sub>2</sub>(c), todos os picos

do PVA eletrofiado estão presentes, assim como, o principal pico da fase anatase (2θ = 25°). Porém, com o aumento do carregamento de TiO<sub>2</sub>(d) observa-se apenas dois picos do PVA eletrofiado em 2θ = 21,8 e 28,7 e mais quatro da fase anatase (2θ = 39,0; 48,2; 54,7 e 62,9°). A presença do alumínio é devido ao uso da folha de alumínio como suporte para as nanofibras.



**Fig. 1.** (a) MEV da fibra de PVA; (b) fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (5,0 % m/m) e (c) fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (30 % m/m).



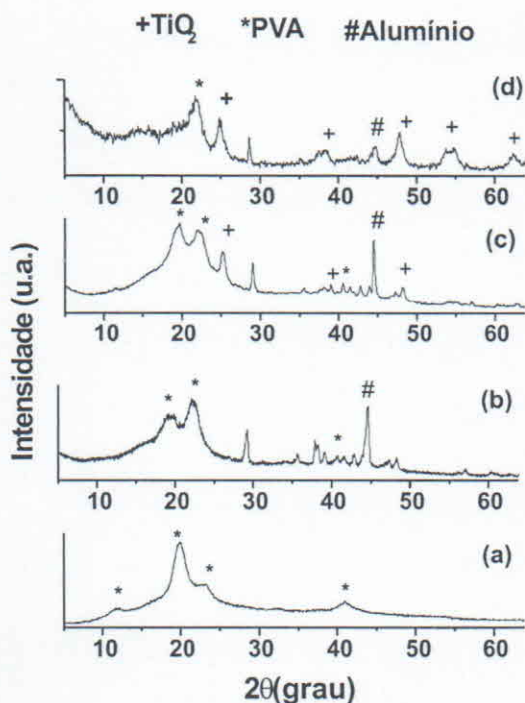


Fig. 2. Difratoograma de raios X do (a) pó de PVA, (b) fibra de PVA, (c) fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (5,0 % m/m) e (d) fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (30 % m/m).

O mapeamento por EDS e o espectro de EDS da amostra com 5% de TiO<sub>2</sub> estão apresentados na Figura 3. O mapa de EDS de uma região selecionada mostra que a distribuição do elemento Ti é uniforme, indicando que as fibras são homogêneas, sem segregação de fases. O espectro de EDS confirma a presença do Ti na fibra.

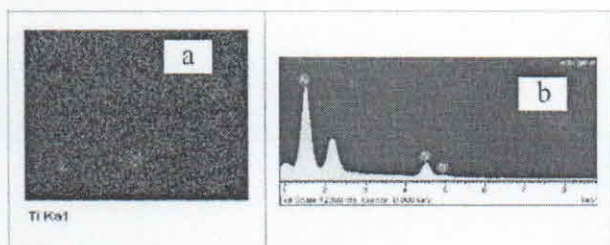


Fig. 3. (a) Mapeamento por EDS de Ti da fibra de PVA/TiO<sub>2</sub>, (b) Espectro de EDS da fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (5,0% m/m).

Com o objetivo de avaliar as propriedades funcionais dos nanocompósitos, foram feitos os espectros de reflectância difusa no UV-Vis (Fig. 4). Nota-se nesse espectro que a fibra de PVA(b) é muito transparente na região do UV-Vis. Entretanto, na região da luz visível ( $\lambda > 400$  nm), o espectro de reflectância difusa da fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> (a) e da fibra de PVA (b) apresentam aproximadamente a mesma intensidade ( $k/S = 4,5$ ). Observa-se também, que a fibra de PVA/TiO<sub>2</sub> tem uma transição em aproximadamente 380-390 nm, essa transição corresponde ao bandgap do TiO<sub>2</sub>. Estes resultados

indicam que os nanocompósitos de PVA/TiO<sub>2</sub> podem absorver a radiação UV e que o TiO<sub>2</sub> está distribuído uniformemente no PVA, como inicialmente planejado.

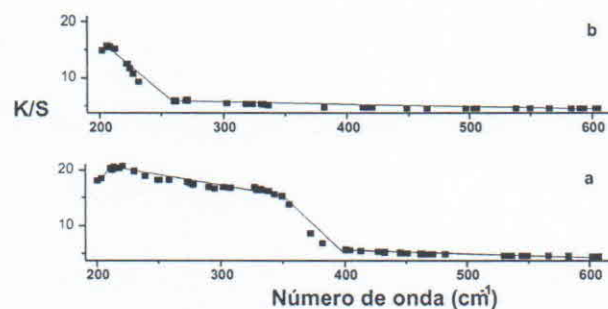


Fig. 4. Espectro de reflectância difusa no UV-Vis da (a) fibra de PVA/TiO<sub>2</sub>(5% m/m) e da (b) fibra de PVA.

## Conclusões

As micrografias mostraram que com o aumento do carregamento de TiO<sub>2</sub> houve um maior número de *beads* nas fibras. Entretanto, o mapa de EDS indicou que as nanopartículas de TiO<sub>2</sub> estão bem distribuídas nas fibras. Observou-se também, que o electrospinning modificou a cristalinidade do PVA.

## Agradecimentos

CAPES, FAPESP, FINEP/MCT, FIPAI, CNPQ, EMBRAPA.

## Referências

- GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Cover Picture: Electrospinning: A Fascinating Method for the Preparation of Ultrathin Fibers. *Angewandte Chemie International Edition*, Weinheim, v. 46, n. 30, p. 5633, 2007.
- LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the Wheel? *Advanced Materials*, Weinheim, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.
- HE, C. H.; GONG, J. The preparation of PVA-Pt/TiO<sub>2</sub> composite nanofiber aggregate and the photocatalytic degradation of solid-phase polyvinyl alcohol. *Polymer Degradation and Stability*, Essex, v. 81, p. 117-124, 2003.
- WU, H.; FAN, J.; QIN, X.; ZHANG, G. [Polymer]. *Materials Letters*, Amsterdam, v. 62, p. 828, 2008.
- GONÇALVES, I. G.; PETTER, C. O. Teoria de Kubelka-Munk aplicada na indústria de minerais industriais: predição do teor de contaminantes em caulim. *REM: Revista da Escola de Minas*, Ouro Preto, v. 60, n. 3, p. 491-496, 2007.
- ZONG, X.; KIM, K.; FANG, D.; RAN, S.; HSIO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. *Polymer*, [S. l.], v. 43, p. 4403-4412, 2002.