

ISSN 2175-8395

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

**REDE DE NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

**ANAIS DO VI WORKSHOP – 2012**

Maria Alice Martins  
Morsyleide de Freitas Rosa  
Men de Sá Moreira de Souza Filho  
Nicodemus Moreira dos Santos Junior  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Fortaleza, CE  
2012

Exemplares desta publicação podem ser adquiridos na:

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452,  
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)

**Embrapa Agroindústria Tropical**

Rua Dra. Sara Mesquita, 2270,  
CEP 60511-110 – Fortaleza, CE  
Fone: (85) 3391-7100  
Fax: (85) 3391-7109  
<http://www.cnpat.embrapa.br>  
E-mail: [sac@cnpat.embrapa.br](mailto:sac@cnpat.embrapa.br)

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Instrumentação**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Débora Marcondes Bastos Pereira  
Milori, Washington Luiz de Barros Melo, Sandra  
Protter Gouvêa, Valéria de Fátima Cardoso.  
Membro suplente: Paulo Sérgio de Paula  
Herrmann Júnior

**Comitê de Publicações da Embrapa  
Agroindústria Tropical**

Presidente: Antonio Teixeira Cavalcanti Júnior  
Secretário-Executivo: Marcos Antonio Nakayama  
Membros: Diva Correia, Marlon Vagner Valentim  
Martins, Arthur Cláudio Rodrigues de Souza, Ana  
Cristina Portugal Pinto de Carvalho, Adriano  
Lincoln Albuquerque Mattos e Carlos Farley  
Herbster Moura

Supervisor editorial: Dr. Victor Bertucci Neto  
Capa: Mônica Ferreira Laurito, Pedro Hernandes Campaner  
Imagens da capa:

Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus Loures  
Mourão, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Eletrodeposição de cobre – Luiza Maria da Silva Nunes, Viviane Soares  
Imagem de MEV de Colmo do sorgo – Fabrício Heitor Martelli, Bianca Lovezutti Gomes,  
Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de HPMC com nanopartícula de quitosana – Marcos Vinicius Lorevice,  
Márcia Regina de Moura Aouada, Viviane Soares  
Imagem de MEV-FEG de Vanadato de sódio – Waldir Avansi Junior  
Imagem de MEV de Fibra de pupunha – Maria Alice Martins, Viviane Soares

1ª edição

1ª impressão (2012): tiragem 300

**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 VI Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio 2012 – São  
Carlos: Embrapa Instrumentação; Fortaleza: Embrapa Agroindústria Tropical, 2012.

Irregular  
ISSN: 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Rosa. Morsyleide de  
Freitas. III. Souza Filho, Men de Sá Moreira de. IV. Santos Junior, Nicodemos Moreira  
dos. V. Assis, Odílio Benedito Garrido de. VI. Ribeiro, Caue. VII. Mattoso, Luiz  
Henrique Capparelli. VIII. Embrapa Instrumentação. IX. Embrapa Agroindústria  
Tropical.

---

© Embrapa 2012





---

## EFEITO DO LINALOOL NAS CARACTERÍSTICAS TÉRMICAS E FÍSICAS DE NANOFIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO)

---

Michelle A. Souza<sup>1</sup>; Juliano E. Oliveira, J.<sup>1</sup>; Luiz H.C. Mattoso<sup>1\*</sup>

<sup>1</sup>Embrapa Instrumentação - São Carlos (SP)

\*mattoso@cnpdia.embrapa.br

**Projeto Componente: PC3**

**Plano de Ação: PA2**

---

### Resumo

A incorporação de óleos naturais em formulações poliméricas tem apresentado a função de melhorar algumas propriedades de engenharia, tais como, a flexibilidade de alguns polímeros bastante cristalinos. Este trabalho tem como objetivo examinar a influência do óleo natural linalool nas propriedades térmicas e físicas das nanofibras de PLA obtidas pela técnica de eletrofiação. As nanofibras de PLA/linalool foram devidamente caracterizadas por MEV, DSC e DRX. Neste trabalho, foram obtidas com sucesso nanofibras de PLA contendo óleo natural linalool. A adição do óleo linalool melhorou as propriedades térmicas, físicas e de flexibilidade das nanofibras de PLA.

**Palavras-chave:** nanofibras poliméricas; poli(ácido láctico); eletrofiação; linalol; óleo natural.

---

### Introdução

As nanofibras são produzidas (não em escala comercial) geralmente por eletrofiação [1-3]. O processo de eletrofiação é um fenômeno eletrohidrodinâmico capaz de produzir fibras de diâmetros da ordem de micrometros até nanômetros [3]. Atualmente, alguns autores vêm reportando o desenvolvimento de novas técnicas capazes de obter nanofibras poliméricas. Estas novas metodologias buscam, dentre outros, aumentar a produtividade da eletrofiação. Neste sentido, Medeiros publicou um trabalho reportando o desenvolvimento de uma técnica conhecida como solution blow spinning [4]. A técnica de solution blow spinning ou fiação por sopro em solução usa uma matriz de fiação composta por canais concêntricos com geometria otimizada que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofiação usando apenas gás pressurizado no lugar da alta voltagem. Dentre suas vantagens estão a não necessidade do uso de campo elétrico, baixo custo operacional e a

alta razão de produtividade, sendo até 100 vezes mais rápida que a eletrofiação [4].

O poliácido láctico é um poliéster alifático biodegradável derivado do ácido láctico que pode ser obtido da fermentação de fontes renováveis. Este polímero apresenta muitas propriedades atrativas, tais como, alta resistência mecânica e alto módulo, biodegradabilidade e processabilidade, entretanto, algumas aplicações de engenharia são limitadas devido a sua fragilidade e alto custo. Esforços consideráveis têm sido conduzidos para modificar as propriedades do PLA. Blendas com outros polímeros, tais como, policaprolactona ou poliéteruretano têm sido usadas para melhorar a flexibilidade do PLA, além do desenvolvimento de blendas de PLA com plastificantes de baixo peso molecular também, tais como, ésteres citratos, polietilenoglicol, polipropilenoglicol e ácido láctico oligomérico [5]. Nos últimos anos, Choi publicou um trabalho [6 citado por 5] onde este utilizou um óleo natural, ESO (Epoxidized Soybean Oil),



atuando como um plastificante do copolímero PHBV. Os autores conseguiram uma redução na temperatura de transição vítrea do polímero, bem como, um aumento na resistência ao impacto e alongação na ruptura.

Óleos essenciais de lavanda são usados em uma larga faixa de aplicação como agentes terapêuticos (aromaterapia e massagem), cosméticos, além de agentes antimicrobianos com ação ativa biológica [7]. O Linalool é uma fragrância utilizada em muitos compostos. Pode ser encontrado em fragrâncias usadas em cosméticos decorativos, fragrâncias finas, shampoos, sabonetes e outros assim como em detergentes e produtos de limpeza doméstica [8]. Atualmente o Linalool tem apresentado também propriedades de engenharia com a função de melhorar a flexibilidade de alguns polímeros bastante cristalinos. Logo, este trabalho tem como objetivo examinar a influência do óleo natural Linalool nas propriedades térmicas e físicas das nanofibras de PLA que serão obtidas pela técnica de eletrofiação. Futuramente pretende-se que os resultados obtidos sejam analisados com o intuito de se fazer uma comparação entre as técnicas de eletrofiação e fiação por sopro.

## Materiais e métodos

**Materiais:** Os materiais usados são o poliácido láctico (NatureWorks), Óleo Natural Linalool (Sigma) e como solvente isofluoropropanol (HFIP) (Sigma).

**Métodos:** Inicialmente, foram preparadas soluções contendo 8% (m/v) de PLA em HFIP. Para as nanofibras contendo linalool adicionou-se este óleo nas proporções de 10, 15 e 20% (m/m) as soluções de PLA. As condições empregadas durante a eletrofiação das amostras foram 25kv de tensão, 12 cm de distância e 0,4 mL de vazão.

A morfologia das fibras foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo DSM 960 Zeiss, após recobrimento com ouro da superfície das amostras com o auxílio de um metalizador (Balzer, SCD 050). A Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC, TA Instruments, modelo Q 100) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 20 mL/min. Todas as amostras foram aquecidas de 0<sup>o</sup> a 180<sup>o</sup>C a uma taxa de varredura de 10<sup>o</sup>C/min, utilizando placas de alumínio. Para as medidas de raios X, mantas de não-tecido de todas as amostras foram coletadas em folhas de alumínio e posicionadas em porta-amostras de vidro. Padrões de difração de raios X foram obtidos usando um difratômetro Shimadzu XRD-6000. Foram realizadas varreduras entre 5<sup>o</sup> e 35<sup>o</sup> (2 $\theta$ ) a uma velocidade de 2<sup>o</sup>/min. A largura dos

picos de difração a meia altura foi calculada através da deconvolução Lorentziana dos difratogramas com o auxílio do software Origin 7.5 (Microcal, USA).

## Resultados e discussão

**MEV:** A Figura 1 mostra a imagem das nanofibras de PLA puro obtida por eletrofiação.

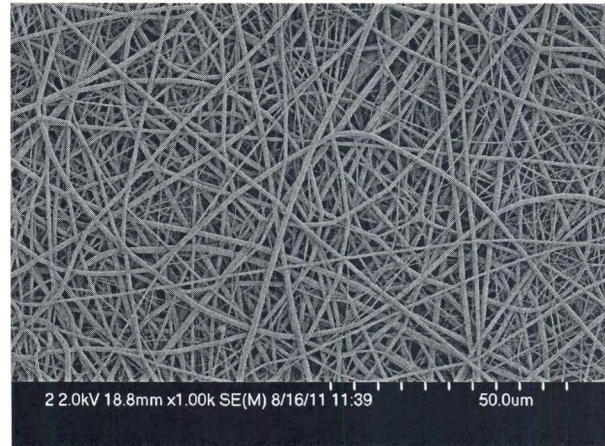


Fig. 1. Imagem de MEV nanofibras de PLA puro em HFIP obtidas por eletrofiação.

Observa-se na Figura 1 que as nanofibras de PLA apresentam morfologia uniforme com diâmetro de aproximadamente 100nm evidenciando então o sucesso na formação das nanofibras de PLA pelo processo de eletrofiação.

**DSC:** A Figura 2 e a Tabela 1 ilustram o comportamento térmico das nanofibras de PLA Puro e com Linalool.

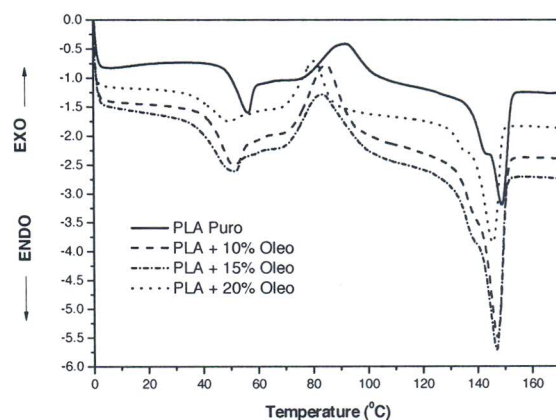


Fig. 2. Propriedades térmicas das nanofibras de PLA Puro e PLA com Linalool.

Na figura 2 pode ser observado que o comportamento térmico das nanofibras de PLA mudou na medida em que foi adicionado o óleo



linalool à estrutura do PLA. Além disso, observa-se na tabela 1 que os valores de Tg, Tm e Tc foram diminuídos com o aumento do teor do óleo linalool, indicando então que este apresentou a função de melhorar as propriedades de flexibilidade das nanofibras de PLA. Ao mesmo tempo, o grau de cristalinidade das nanofibras aumentou com a adição do óleo linalool, conforme evidenciado pelos resultados de DSC. Este provavelmente pode estar atuando como agente nucleante.

Tabela 1 – Propriedades térmicas das nanofibras de PLA e PLA com Linalool.

Amostras	Tg (°C)	Tm <sub>2</sub> (°C)	ΔH <sub>m2</sub> (J/g)	Tc (°C)	ΔH <sub>c</sub> (J/g)	Xc (%)
PLA Puro	53.6	147.3	19.7	91.9	15.5	4.4
PLA+10%	47.7	147	26.2	85.2	15.4	11.9
PLA+15%	45.9	146.7	28.3	83.8	15.2	14.2
PLA+20%	44.8	145.8	26.1	81	13.3	13.8

Na tabela 2, percebe-se que o linalool reduziu o diâmetro dos cristalitos que inicialmente já eram menores, provavelmente por estes apresentarem uma área superficial maior. Acredita-se que o linalool por se encontrar adsorvido na superfície dos cristalitos este serve de barreira ao crescimento dos cristais. As distâncias interplanares não foram afetadas pela presença do linalool, uma vez que não variou os seus valores. Isto pode ser um indicativo que o linalool está apenas atuando na superfície dos cristais.

Tabela 2 – Distâncias interplanares (d) e diâmetros dos cristalitos (D) referentes à parte cristalina das nanofibras de PLA obtidas no DRX.

Amostras	d <sub>1</sub> (Å)	d <sub>2</sub> (Å)	D <sub>1</sub> (Å)	D <sub>2</sub> (Å)
PLA Puro	5.4	4	0.4	0.6
PLA+10%	5.4	4	0.2	0.6
PLA+15%	5.5	4	0.2	0.5
PLA+20%	5.4	4	0.3	0.6

## Conclusões

Neste trabalho, foram obtidas com sucesso nanofibras de PLA contendo óleo natural linalool. A adição do óleo linalool melhorou as propriedades térmicas e de flexibilidade das nanofibras de PLA, ao mesmo tempo em que aumentou o grau de cristalinidade destas funcionando como agente nucleante durante a eletrospinação. O Linalool, provavelmente, atuou apenas nas superfícies dos cristais.

## Agradecimentos

CNPQ (Processo N<sup>o</sup>163161/2011-9 Pós-Doutorado Júnior (PDJ), FINEP, EMBRAPA – FAPESP (Processo N<sup>o</sup>2010/19860-1) e CAPES.

## Referências

1. D. Li; Y. N. Xia. *Adv. Mat.* 2004, 16, 1151.
2. S. Ramakrishna; K. Fujihara; W.E. Teo; T. Yong; Z.W. Ma; R. Ramaseshan. *Mat. Tod.* 2006, 9, 40.
3. D.H. Reneker; I. Chun. *Nanotech.* 1996, 7, 216.
4. E.S. Medeiros; G.M. Glenn; A.P. Klamczynski; W.J. Orts; L.H.C. Mattoso. *J. Appl. Pol.Sci.* 2009, 113, 2322.
5. F. Ali; Y.W. Chang; S.C. Kang; J.Y. Yoon. *Pol. Bul.* 2009, 62, 91.
6. J.S. Choi; W.H. Park. *Macromol. Symp.* 2003, 197, 65.
7. H.M.A. Cavanagh; J.M. Wilkinson. *Phyto. Res.* 2002, 16, 301.
8. C.S. Leizia; J. Cocchiara; J. Lalko; A.M. Api. *Food and Chem. Toxicol.* 2003, 41, 943.