

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
Nicodemos 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

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

**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 SOLVENTE NAS CARACTERÍSTICAS DE NANOFIBRAS DE POLI(ÁCIDO LÁCTICO) (PLA) OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Gláucia S. Brichi^{1,2}, Juliano E. Oliveira², José M. Marconcini^{2*}, Gregory M. Glenn³, Eliton S. Medeiros⁴, Luiz H.C. Mattoso²

¹Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

²Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

³WRRC - ARS - USDA, Albany, CA

⁴Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB

*marconcini@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC4

Plano de Ação: PA3

Resumo

O método de fiação por sopro em solução (SBS) consiste numa nova forma de obtenção de fibras que tem como aportes teóricos o método de eletrofiação e fiação convencional a partir do polímero fundido. Neste trabalho, mantas fibrosas de poli(ácido láctico) (PLA) foram preparadas pelo processo fiação por sopro em solução a partir de uma soluções poliméricas preparadas a partir de diferentes solventes (clorofórmio, diclorometano e dicloroetano) com a finalidade de analisar seu efeito nas propriedades térmicas e morfológicas das fibras obtidas.

Palavras-chave: nanofibras, fiação por sopro em solução, poli(ácido láctico), efeito do solvente.

Introdução

Uma nova alternativa simples, segura e barata de fiação para produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas é a fiação por sopro em solução, do inglês, solution blow spinning (SBS) [Medeiros, Glenn *et al.*, 2009]. A escolha do solvente a ser utilizado em uma solução polimérica é importante dada as possibilidades de interação entre os mesmos com cada material polimérico [Qian, Su *et al.*, 2010]. Alguns solventes podem dissolver completamente um polímero enquanto outros dissolvem de maneira parcial. O conceito sobre parâmetros de solubilidade (δ) foi introduzido por Hildebrand e Scott. A interação solvente -

polímero causa modificações na viscosidade e tensão superficial da solução, afetando o processamento da fibra [Veleirinho, Rei *et al.*, 2008]. Eda e Shivkumar [Eda, Liu *et al.*, 2007] relataram a diferença na estabilidade do jato com diferentes solventes. A interação solvente-polímero pode afetar também as propriedades intrínsecas da fibra. No processo de fiação por sopro em solução as nanofibras são produzidas pelo arraste de um fluxo de gás em alta velocidade, ao invés de ser gerada por um potencial elétrico, como ocorre na eletrofiação. O processo SBS é simples e usado para obtenção de nano e microfibras poliméricas, incluindo poli(ácido láctico). Assim como na

eletrofiação, algumas propriedades da solução são importantes para a obtenção de fibras homogêneas, como, a viscoelasticidade das soluções. Neste contexto, este trabalho teve como objetivo investigar a correlação entre o solvente empregado nas soluções e as propriedades fundamentais das fibras, bem como no processamento das mesmas pelo método de SBS.

Materiais e métodos

Poli(ácido láctico) (PLA) Ingeo, da Cargill, de com massa molar $MW = 75.000\text{g/mol}$ foi utilizado. Mantas fibrosas foram preparadas a partir de soluções de 4%, 6% e 8% (m/v) de PLA em diferentes solventes, sendo eles: clorofórmio, diclorometano e dicloroetano. Com o intuito de analisar os efeitos causados nas características térmicas e morfológicas das fibras pelo uso de diferentes solventes, técnicas como a calorimetria diferencial exploratória (DSC) e a microscopia eletrônica por varredura (MEV) foram usadas no presente trabalho

Resultados e discussão

A Tabela 1 traz um resumo dos diâmetros médios encontrados para todos os sistemas estudados empregando-se MEV e o software Image J de tratamento de imagens.

Tabela 1. Diâmetro médio das fibras obtidas por SBS

Tipo de Solvente	Concentração (m/v)	Diâmetro Médio (nm)
Clorofórmio	4	150±54
	6	126±98
	8	362±248
Diclorometano	4	103±84
	6	316±154
	8	567±274
Dicloroetano	4	151±46
	6	152±52
	8	311±132

Analisando os diâmetros e as imagens obtidas pela microscopia, pôde-se observar que as fibras aparentam ser mais porosas quando feitas a partir de soluções contendo clorofórmio e diclorometano como solventes, o que pode ser justificado pela

diferença na alta taxa de volatilidade destes solventes em relação ao dicloroetano. Este fato pode ser associado à rápida formação de uma pele polimérica na superfície do jato. Assim, formação dos poros se dá através da evaporação do restante de solvente que tende a formar uma rede porosa enquanto migra para a superfície do jato.

As medidas dos diâmetros das fibras mostraram que os valores variaram entre cerca de 100 e 550 nm. Seguindo a mesma tendência de variação que ocorre na eletrofiação. As fibras provenientes das soluções com 4% (m/v) de PLA são geralmente heterogêneas, por conter muitas *contas* (Fig. 1). As fibras originadas a partir de soluções com PLA 6% e 8% (m/v) se mostraram sem *contas* (Fig. 2), tendo como exceção a fibra originada da solução de PLA 6% em dicloroetano. (Fig. 2e). Foi evidenciada uma dependência entre o diâmetro médio das fibras e a viscosidade das soluções. Este fato indica certa correlação entre o diâmetro das fibras e concentração de polímero em solução, para qualquer solvente empregado.

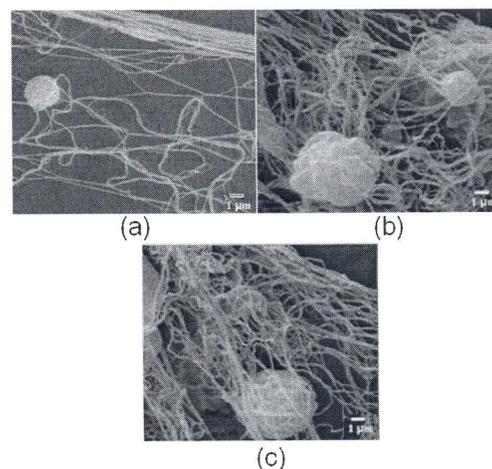


Figura 1 Imagens de MEV de nanofibras obtidas por SBS a partir de soluções de PLA 4% (m/v) em clorofórmio(a), diclorometano(b) e dicloroetano(c)

Além disso, o aumento da viscoelasticidade das soluções leva ao desaparecimento de morfologias do tipo fibra-conta e em menores concentrações temos a formação de fibras com uma distribuição de diâmetros mais estreita.

A formação de fibras a partir de soluções de PLA em soluções de dicloroetano levou à formação de um filme polimérico na superfície do coletor. A formação deste filme provavelmente ocorreu devido à baixa taxa de evaporação do dicloroetano. Assim,

no momento em que as fibras alcançavam o coletor ainda havia alta concentração de solvente em seu interior. A presença deste solvente levou a uma solubilização de algumas fibras e conseqüente formação do filme. A morfologia da superfície destes amostras pode ser observada na Figura 2.

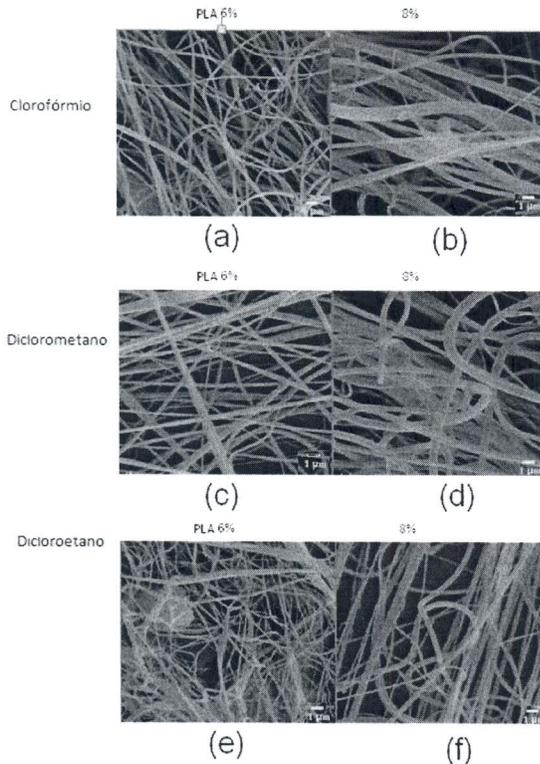


Figura 2 Imagens de MEV de nanofibras obtidas por SBS a partir de PLA 6% e 8% (m/v) em clorofórmio, diclorometano e dicloroetano.

Os resultados analisados do DSC com os três diferentes solventes mostraram temperaturas e entalpias características para o poli(ácido láctico). Foi observado uma temperatura de transição vítrea de 60°C para todas as amostras. Observa-se valores semelhantes de temperatura de fusão (120°C) para todas as amostras (Fig. 3). No entanto evidenciou-se grande variação na diferença entre a entalpia de fusão e de cristalização a frio para cada solvente. Essa diferença foi maior quanto maior a volatilidade do solvente. Essa variação na diferença se deve a influência do solvente no processo de cristalização polimérica durante o processo SBS. A diferença de cristalinidade das nanofibras obtida por DSC pode estar associada a orientação da cadeia durante o processo de fiação por sopro em solução. Sendo que nanofibras de PLA obtidas a partir de diclorometano e clorofórmio apresentaram maior cristalinidade em relação as fibras obtidas a partir de soluções de dicloroetano. Os resultados indicam que a escolha do solvente pode afetar a orientação da cadeia e no

processo de cristalização durante a formação de fibras.

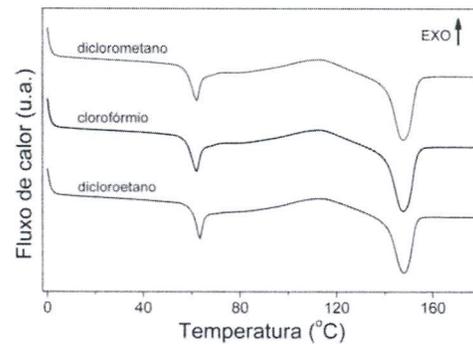


Fig.3. Curvas DSC das nanofibras de PLA obtidas com diclorometano, clorofórmio e dicloroetano.

Conclusões

Os resultados apresentados mostram que o tipo de solvente pode afetar as características morfológicas e térmicas das fibras, ou até mesmo propriedades intrínsecas delas, como a cristalinidade.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, EMBRAPA, Capes

Referências

- EDA, G.; LIU, et al. *European Polymer Journal*, v. 43, n. 4, p. 1154-1167, Apr 2007.
- MEDEIROS, E. S. et al. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, n. 4, p. 2322-2330, 2009.
- QIAN, Y. F. et al. *Iranian Polymer Journal*, v. 19, n. 2, p. 123-129, Feb 2010.
- VELEIRINHO, B.; REI, M. F. et al. *Journal of Polymer Science Part B-Polymer Physics*, v. 46, n. 5, p. 460-471, Mar 2008