

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 Sa 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.



ANÁLISE DA FUSÃO EM BLENDS DE POLI(ÁCIDO LÁTICO) POLI(OXIDO ETILENO) OBTIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

Eduardo A. Moraes^{1,2}, Juliano E. Oliveira², Luiz H.C. Mattoso², Gregory M. Glenn^{2,3}, Eliton S. Medeiros⁴,
José M. Marconcini², Maria A. Martins^{2*}

¹Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, SP

²Embrapa Instrumentação, São Carlos, SP

³USDA, Albany, CA

⁴Universidade Federal da Paraíba, João Pessoa, PB

*mariaalice@cnpdia.embrapa.br

Projeto Componente: PC5

Plano de Ação: PA2

Publicações relacionadas

Journal of Applied Polymer Science, Volume 122, Issue 5, pages 3396–3405, 5 December 2011.

Journal of Applied Polymer Science, Properties of poly(lactic acid) and poly(ethylene oxide) solvent polymer mixtures and nanofibers made by solution blow spinning, submetido, 2011

Resumo

Recentemente, um novo método para obtenção de fibras, fiação por sopro em solução (SBS), foi desenvolvido empregando-se elementos conceituais de eletrofiação e fiação por sopro do fundido. Foram preparadas blends poliméricas de poli(ácido lático) (PLA) e poli(óxido etileno) (POE) com diversas concentrações de PLA/POE m/m através da técnica de fiação por sopro em solução. Nanofibras foram coletadas e seu comportamento térmico investigado por calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Palavras-chave: nanofibras, fiação por sopro em solução, blends poliméricas, efeito do solvente.

Introdução

A mistura de polímeros é um dos métodos de se modificar as propriedades de polímeros. As vantagens de se preparar blends poliméricas são seu relativo baixo custo de obtenção, criação e controle de materiais com propriedades intermediárias às já existentes e a facilidade na preparação de novas misturas.

Blends de polímeros miscíveis muitas vezes são caracterizadas por interações específicas, tais como a ligação dipolo-dipolo, íon-dipolo e de hidrogênio. Informações sobre essas interações podem ser obtidas, por algumas técnicas como viscosidade,

análises térmicas, espectroscopia e microscopia. Misturas entre polímeros hidrofílicos e hidrofóbicos são mais desafiadoras e têm sido usadas como uma alternativa para confecção de sistemas para liberação controlada, podendo funcionar como um meio de controle do grau de hidratação da matriz, sua taxa de degradação e resistência mecânica. Os domínios da fase dispersa podem servir como microreservatórios para o encapsulamento de substâncias ativas. A blenda entre os polímeros PLA e POE foram fiadas para produzir fibras com maior hidrofiliabilidade. Recentemente Oliveira et al.[1, 2] utilizaram o método de fiação por sopro em

solução para produzir nanofibras semelhante aquelas obtidas pela eletrofição. Essa técnica usa uma matriz de fição composta por canais concêntricos com geometria otimizada que permite a produção de nanofibras de polímeros de modo análogo à eletrofição. Sendo que na fição por sopro em solução, as forças elétricas presentes na eletrofição são substituídas pelas forças aerodinâmicas usando apenas um gás pressurizado. Dentre as suas vantagens estão a não necessidade de uso de campo elétrico, baixo custo e a alta taxa de produtividade, cerca de, pelo menos, 100 vezes mais rápida que na eletrofição. As principais variáveis de processo são taxa de ejeção de polímeros, concentração de polímero em solução, pressão do gás de fição e geometria da matriz de fição. O objetivo do presente estudo foi produzir nanofibras a partir de misturas entre os polímeros PLA e POE utilizando o processo SBS e investigar seu comportamento térmico através de calorimetria exploratória diferencial (DSC).

Materiais e métodos

Cinco soluções foram preparadas, incluindo PLA e PEO puros e três misturas entre PLA e POE (Tabela 1).

Tabela 1. Composição das amostras investigadas.

Amostras	Razão (PLA/PEO)	Fração mássica de PLA na blenda (m/m%)
PLA (puro)	1,00/0	100
Blenda 1	0,75/0,25	75
Blenda 2	0,50/0,50	50
Blenda 3	0,25/0,75	25
POE (puro)	0/1,00	0

Os polímeros foram pesados e dissolvidas em uma mistura de 3:1 (v/v) de clorofórmio: acetona. As misturas de polímeros representavam sempre o total de 6% em relação ao volume dos solventes.

A soluções poliméricas foram convertidas em nanofibras pela técnica SBS de acordo com Medeiros et al.[3]. Brevemente, uma bomba de injeção com uma seringa (KD científica, modelo 781100) foi empregada para ejetar a solução polimérica (120 mL/min) através de um bocal central. Ar comprimido foi aplicado através do bocal externo concêntrico a uma pressão constante (0,4MPa). O bocal interno foi posicionado de modo que se projetava 2 milímetros além do bico

concêntrico exterior. A razão de diâmetros entre os bocais concêntricos foi de 0,5 mm. Os parâmetros SBS foram mantidos constantes para todos os experimentos.

A morfologia das fibras foi observada utilizando um microscópio eletrônico de varredura (MEV) modelo DSM960 Zeiss após recobrimento com ouro da superfície das amostras com o auxílio de um metalizador (Balzer, SCD 050).

Varredura Diferencial de Calorimetria (DSC, TA Instruments, modelo Q100) foi realizada sob atmosfera de nitrogênio, a uma vazão de 20 mL/min. As amostras foram aquecidas de 0°C a 180°C para PLA, -10°C a 120°C por PEO e -10°C a 180°C para misturas a uma taxa de varredura de 10°C/min usando panelas de alumínio.

Resultados e discussão

As blendas 2 e 3 apresentaram uma morfologia constituída por partículas e fibras fato este que pode ser associado a imiscibilidade destes polímeros. No entanto a blenda 1 apresentou uma morfologia homogênea que pode ser associada a formação de uma blenda miscível entre PLA e POE.

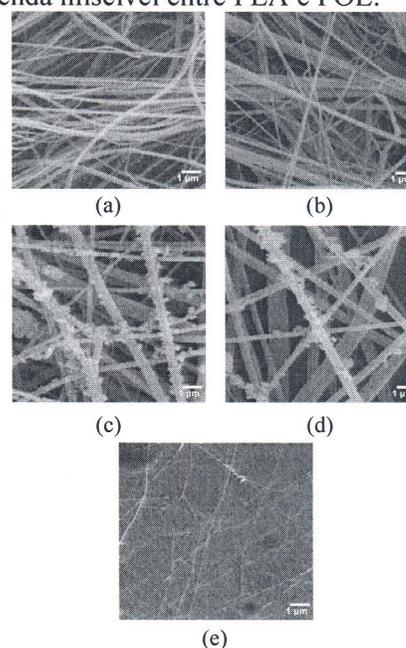


Figura 1. Micrografias obtidas por MEV de fibras obtidas por fição por sopro em solução de: (a) PLA puro; (b) blenda 1; (c) blenda 2; (d) blenda 3; (e) POE puro.

A fim de se investigar a miscibilidade das blendas realizou-se experimentos por calorimetria exploratória diferencial (DSC). Esta técnica é geralmente um dos métodos mais convenientes para a análise de transições de primeira ordem, como fusão e cristalização. As curvas DSC foram obtidas

para cada uma das amostras de fibra (Fig. 2). Os dados DSC foram utilizados para se determinar a temperatura de fusão (T_m) e calor de fusão (ΔH_f) para ambos os POE e PLA (Fig. 2a, b). A presença de dois picos de fusão intensa indica a natureza semicristalina do POE (62.4°C) e PLA (147.7°C) (Fig. 2). Valores de ΔH_f foram calculados pela integração da área sob as curvas endotérmicas, para fibras de POE sem e com PLA. Verificou-se que o ponto de fusão POE e seu calor de cristalização diminui de forma linear com o aumento do teor de PLA nas nanofibras.

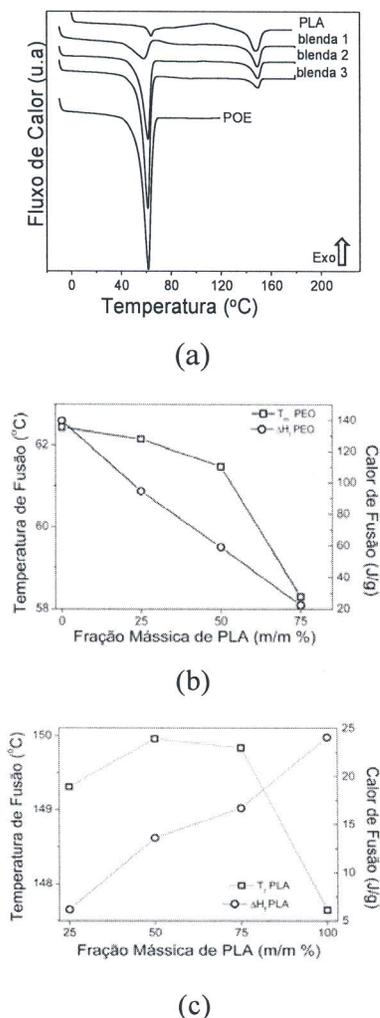


Figura 2. Curvas de DSC (a) para fibras de PLA e POE puros e suas blendas, calor de fusão e temperatura de fusão do PEO (b) e PLA (c) nas fibras em função do percentual de PLA.

A diminuição do calor de fusão do POE (Fig. 2b) com adição de PLA pode ser explicado tanto por uma diminuição na taxa de cristalização ou por bloqueio da frente crescimento cristalino causada pelos cristalitos PLA, dispersos em uma matriz irregular na mistura de fibra como evidente a partir

de espectroscopia e estudos de microscopia (Fig. 1). O aumento da temperatura e do calor de fusão do PLA (Fig. 2c) nas fibras é atribuído ao fato de que os cristalitos PLA nas blendas são maiores do que no PLA puro.

Conclusões

Foi possível a obtenção de fibras de PLA/ PEO através da técnica de fiação por sopro em solução. Os resultados mostram que o diâmetro de fibras e sua morfologia dependem da razão entre polímeros na blenda. No entanto fibras de PLA puro e PEO puro tiveram seus diâmetros menores. Apesar de PLA e POE serem geralmente considerados como imiscíveis, os resultados do presente estudo indicam uma provável miscibilidade para a blenda PLA/POE 75/25. O controle do diâmetro e morfologia das fibras e a hidrofobicidade da blenda pode ser usado por exemplo em aplicações de liberação controlada.

Agradecimentos

CNPQ, FINEP, CAPES, EMBRAPA

Referências

- [1] J.E. Oliveira, E.A. Moraes, R.G.F. Costa, A.S. Afonso, L.H.C. Mattoso, W.J. Orts, E.S. Medeiros *J. App. Polymer Sci.* 2011, 122, 3396.
- [2] J.E. Oliveira, V. Zucolotto, L.H.C. Mattoso, E.S. Medeiros *J. Nanosci. Nanotech.* 2012, 12, 68.
- [3] E.S. Medeiros, G.M. Glenn, A.P. Klamczynski, W.J. Orts, L.H.C. Mattoso *J. App. Polymer Sci.* 2009, 113, 2322.