

ISSN 2175-8395

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

**ANAIS DO VII WORKSHOP DA REDE DE  
NANOTECNOLOGIA APLICADA AO AGRONEGÓCIO**

Maria Alice Martins  
Odílio Benedito Garrido de Assis  
Caue Ribeiro  
Luiz Henrique Capparelli Mattoso

**Editores**

Embrapa Instrumentação  
São Carlos, SP  
2013

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

**Embrapa Instrumentação**

Rua XV de Novembro, 1452  
Caixa Postal 741  
CEP 13560-970 - São Carlos-SP  
Fone: (16) 2107 2800  
Fax: (16) 2107 2902  
www.cnpdia.embrapa.br  
E-mail: cnpdia.sac@embrapa.br

**Comitê de Publicações da Unidade**

Presidente: João de Mendonça Naime  
Membros: Dra. Débora Marcondes Bastos Pereira Milori  
Dr. Washington Luiz de Barros Melo  
Sandra Protter Gouvea  
Valéria de Fátima Cardoso  
Membro Suplente: Dra. Lucimara Aparecida Forato

Revisor editorial: Valéria de Fátima Cardoso  
Capa - Desenvolvimento: NCO; criação: Ângela Beatriz De Grandi  
Imagem da capa: Imagem de MEV-FEG de Titanato de potássio – Henrique Aparecido de Jesus  
Loures Mourão, Viviane Soares

**1a edição**

1a impressão (2013): tiragem 50

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 VII Workshop da rede de nanotecnologia aplicada ao agronegócio –  
2012 - São Carlos: Embrapa, 2012.

Irregular  
ISSN 2175-8395

1. Nanotecnologia – Evento. I. Martins, Maria Alice. II. Assis, Odílio Benedito Garrido de.  
III. Ribeiro, Caue. IV. Mattoso, Luiz Henrique Capparelli. V. Embrapa Instrumentação.

---

© Embrapa 2013

---

## CARACTERIZAÇÃO TÉRMICA DE NANOFIBRAS DE PLA/PVP PRODUZIDAS POR FIAÇÃO POR SOPRO EM SOLUÇÃO

---

Bonan, R.F.<sup>1</sup>, Medeiros, E.S.<sup>2</sup>, Mattoso, L.H.C.<sup>3</sup>, Oliveira, J.E.<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Programa de Pós-Graduação em Ciências e Engenharia de Materiais – UFPB, João Pessoa/PB;

<sup>2</sup> Departamento de Engenharia de Materiais – UFPB, João Pessoa/PB, juliano.materiais@gmail.com.br;

<sup>3</sup> Laboratório Nacional de Nanotecnologia Aplicada ao Agronegócio,  
Embrapa Instrumentação, São Carlos/SP.

**Projeto Componente:** PC5    **Plano de Ação:** PA2

---

### Resumo

Blenda polimérica é uma mistura de dois ou mais polímeros com diferentes estruturas químicas. Seu uso é vantajoso por ser um método mais barato, rápido, além de possibilitar a produção de materiais com propriedades superiores às dos materiais que a constituem. O objetivo desse trabalho foi a produção e caracterização térmica de nanofibras produzidas a partir de blendas de PLA/PVP, utilizando-se a técnica da fiação por sopro em solução. Os resultados obtidos através de calorimetria diferencial exploratória indicam que as blendas PLA/PVP obtidas são imiscíveis.

**Palavras-chave:** Nanofibras, Fiação por sopro em solução, Poli(Ácido Lático), Poli(Vinilpirrolidona), Blenda Polimérica

---

### Introdução

A Fiação por Sopro em Solução é uma técnica para produção de não tecidos que combina elementos de outras duas técnicas: eletrofiação e melt blowing. Utiliza uma matriz de fiação composta por bicos concêntricos que permite a produção de nanofibras poliméricas de modo similar à eletrofiação, porém as forças elétricas são substituídas pelas forças aerodinâmicas usando apenas um gás pressurizado, semelhante à técnica melt blowing (MEDEIROS et al., 2009).

Dentre os polímeros utilizados para produção de não tecidos, um grupo que merece destaque é o dos polilactatos (PLAs). O poli(ácido lático), PLA, é um poliéster que apresenta como principais características sua biodegradabilidade, além de ser compostável, biocompatível e não tóxico. Porém apresenta algumas limitações como baixa taxa de degradação em relação a outros poliésteres, hidrofobicidade e grupos laterais poucos reativos.

Com o objetivo de melhorar as propriedades físico-químicas e biológicas do PLA, um dos métodos mais utilizados é a produção de blendas com diferentes polímeros (degradáveis ou não) (KIM et al., 2003) (RASAL et al., 2010). Pode-se definir uma blenda polimérica como sendo uma mistura física ou mecânica de dois ou mais homopolímeros ou copolímeros com diferentes

estruturas químicas (AJJI; UTRACKI, 1996). É uma rota conveniente para o desenvolvimento de novos materiais poliméricos, capaz de produzir materiais com propriedades superiores às dos polímeros que a constituem. Esse método é mais barato e consome menor tempo em relação ao desenvolvimento de novos monômeros e/ou novas rotas de polimerização para a criação de materiais poliméricos com novas propriedades (HE et al., 2004).

Podem-se dividir as blendas poliméricas em dois tipos principais: miscíveis e imiscíveis. Em blendas miscíveis seus componentes perdem parte de sua identidade e as propriedades finais da blenda representam a média dessas propriedades individuais. Já na blenda imiscível, as propriedades individuais de cada componente continuam presentes (HE et al., 2004).

Um dos polímeros que despertam interesse para produção de blendas com o PLA é a poli(vinilpirrolidona), PVP. É um homopolímero de natureza anfífilica que apresentada em sua estrutura química um grupo amida.

O interesse no seu uso se dá graças as suas propriedades como excelente biocompatibilidade, baixa toxicidade, além de elevada atividade de superfície e forte capacidade de adsorção. O objetivo desse trabalho foi caracterizar através de termogravimetria (TGA) e Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) nanofibras

formadas por blendas de PLA/PVP (WANG et al., 2012).

## Materiais e métodos

Foram preparadas 5 diferentes soluções poliméricas para fiação utilizando como solventes o clorofórmio: acetona na proporção 3:1 (v/v) e PLA, na proporção de 12% (m/v). Foram adicionadas de diferentes proporções (0%, 5%, 10%, 15% e 20%) em peso de PVP. Foi realizada a fiação por sopro em solução utilizando como parâmetros principais a pressão de 50 Psi, taxa de injeção de 120  $\mu\text{l}/\text{min}$ , distância de protrusão do bico interno de 2 mm em relação ao bico externo e distância de trabalho de 20 cm. As amostras foram coletadas em coletor cilíndrico, sob rotação. As análises por termogravimetria foram realizadas em equipamento marca SHIMADZU, modelo TGA-50. Amostras das membranas fiadas foram aquecidas de 30 a 800  $^{\circ}\text{C}$ , a uma taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de argônio a uma vazão de 20  $\text{ml}/\text{min}$ . As análises por DSC foram realizadas em equipamento marca SHIMADZU, modelo DSC-50, utilizando o seguinte programa de temperatura: aquecimento da temperatura ambiente até 180 $^{\circ}\text{C}$ , numa taxa de 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , sob fluxo de argônio a uma vazão de 20  $\text{ml}/\text{min}$ .

## Resultados e discussão

As curvas de TG do PLA, PVP e blendas estão mostradas na Fig. 1.

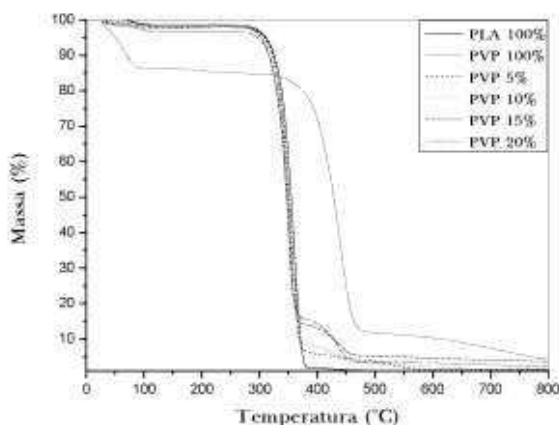


Fig. 1. Curvas termogravimétricas das blendas PLA/PVP

Observa-se que o PLA puro apresenta somente um estágio de perda de massa, que se inicia por volta de 331  $^{\circ}\text{C}$ , correspondente à degradação térmica do polímero. O PVP, por sua vez,

apresenta 3 estágios de perda de massa: o primeiro, que se inicia abaixo de 100 $^{\circ}\text{C}$ , corresponde à perda de água e voláteis, o segundo, que se inicia por volta de 390 $^{\circ}\text{C}$ , deve-se provavelmente à quebra da ligação entre nitrogênio e carbono da carbonila. O último estágio de perda, que se inicia por volta de 480 $^{\circ}\text{C}$  se refere à degradação da cadeia principal. O comportamento das blendas revelou os comportamentos individuais de seus constituintes, o que se tornou mais visível com o aumento da adição de PVP. As temperaturas de início de degradação ( $T_{\text{onset}}$ ) das blendas permaneceram praticamente inalteradas, conforme mostrado na tabela 1, mostrando que a adição do PVP não interferiu nesse processo. Essas características são típicas de uma blenda imiscível, em que as composições da blenda mantêm as características individuais de seus componentes puros.

Tab. 1. Comportamento de degradação blendas PLA/PVP

AMOSTRA	$T_{\text{onset}}$ $^{\circ}\text{C}$
PVP 5%	335
PVP 10%	335
PVP 15%	331
VP 20%	335

Em relação às curvas de DSC, alguns parâmetros foram observados:  $T_g$  (temperatura de transição vítrea),  $T_c$  (temperatura de cristalização),  $T_m$  (temperatura de fusão cristalina),  $\Delta H$  (Entalpia de fusão) e  $X\%$  (grau de cristalinidade). Os valores em questão estão mostrados na Tab. 2.

Tab. 2. Parâmetros térmicos das nanofibras PLA/PVP

Amostra	$T_g$ $^{\circ}\text{C}$	$T_c$ $^{\circ}\text{C}$	$T_m$ $^{\circ}\text{C}$	$\Delta H$ J/g	$X\%$
PLA100%	59	88	169	28	30
PVP 5%	59	88	168	31	33
PVP 10%	61	93	169	32	35
PVP 15%	61	93	168	28	30
PVP 20%	60	92	168	26	28
PVP 100%	---	---	---	---	---

Analisando os dados da Tab. 2, observa-se que, com a adição de PVP, a temperatura de fusão ( $T_m$ ) do PLA permaneceu praticamente inalterada mostrando que a mistura foi imiscível. No 2 $^{\circ}$  aquecimento, a temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) do PLA se manteve em torno de 59 $^{\circ}\text{C}$ , comprovando mais uma vez a imiscibilidade da

blenda enquanto a temperatura de cristalização ( $T_c$ ) aumentou levemente, à medida que se aumentou a quantidade de PVP, indicando uma maior dificuldade para a cristalização.

Em relação à entalpia de fusão e cristalinidade, não foram observadas alterações significativas nesses parâmetros, com a adição do PVP, ratificando a natureza imiscível da blenda.

---

### Conclusões

---

As análises térmicas por TG e DSC indicaram a natureza imiscível da blenda PLA/PVP, já que, através do comportamento térmico das blendas foi possível observar e distinguir os comportamentos correspondentes a cada um dos constituintes. Além disso, parâmetros importantes como temperatura de transição vítrea, de cristalização, de fusão, além da entalpia de fusão e cristalinidade praticamente permaneceram inalterados em relação ao PLA puro.

---

### Agradecimentos

---

Os autores agradecem ao CNPq, Finep, Capes e Projeto MP1 Rede Agronano – Embrapa.

---

### Referências

---

AJJI, A.; UTRACKI, L.A. Interphase and compatibilization of polymer blends. *Polymer Engineering and Science*, v. 36, n. 12, p. 1574-1585, 1996.

HE, Y.; ZHU, B.; INOUE, Y. Hydrogen bonds in polymer blends. *Progress in Polymer Science*, v. 29, n.10, p. 1021-1051, 2004.

KIM, K.; YU, M.; ZONG, X.; CHIU, J.; FANG, D.; SEO, Y-S.; HSIAO, B.S.; CHU, B.; HADJIARGYROU, M. Control of degradation rate and hydrophilicity in electrospun non-woven poly(D,L-lactide) nanofiber scaffolds for biomedical applications. *Biomaterials*, v. 24, n. 27, p. 4977-4985, 2003.

MEDEIROS, E. S. ; GLENN, G. M. ; KLAMCZYNSKI, A. P. ; ORTS, W. J.; MATTOSO, L.H. C. . Solution blow spinning: A new method to produce micro- and nanofibers from polymer solutions. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 113, p. 2322-2330, 2009.

RASAL, R. M., JANORKAR, A.V.; HIRT, D.E. Poly (lactic acid) modifications. *Progress in Polymer Science*, v.35, n.3, Mar, p.338-356, 2010.

WANG, B.L.; LIU, X.S.; JI, Y.; REN, K.F.; JI, J. , Fast and long-acting antibacterial properties of chitosan-Ag/polyvinylpyrrolidone nanocomposite films. *Carbohydrate Polymers*. v. 90, n. 1, p. 8-15, 2012.