

DESENVOLVIMENTO DE NOVOS MATERIAIS ATRAVÉS DA TÉCNICA DE ELECTROSPINNING

Aldebarã Fausto Ferreira¹ ; Walter Mendes de Azevedo²

¹Estudante do Curso de Engenharia Química- CTG – UFPE; E-mail: aldebara.fausto@ufpe.br,

²Docente/pesquisador do Depto de Química Fundamental – CCEN – UFPE. E-mail: wma@ufpe.br.

Sumário: No processo de electrospinnig uma solução polimérica contida em um capilar é sujeita a um campo elétrico. A partir das repulsões mutuas que ocorrem entre as cargas que se acumulam na superfície da solução na ponta do capilar, o campo elétrico proporciona uma força diretamente oposta a tensão superficial da solução. Ao elevar a intensidade do campo elétrico aplicado a superfície da solução, o hemisfério do capilar vai modificando-se e adquirindo uma morfologia alongada. Em uma tensão crítica, quando o campo elétrico é suficientemente forte para vencer a tensão superficial, forma-se um cone (cone de Taylor), de onde a solução é ejetada.

Palavras-chave: electrospinning; insolúvel; poli vinil álcool; termogravimetria

INTRODUÇÃO

1.1.Electrospinning

No processo de electrospinnig uma solução polimérica contida em um capilar é sujeita a um campo elétrico. A partir das repulsões mutuas que ocorrem entre as cargas que se acumulam na superfície da solução na ponta do capilar, o campo elétrico proporciona uma força diretamente oposta a tensão superficial da solução. Ao elevar a intensidade do campo elétrico aplicado a superfície da solução, o hemisfério do capilar vai modificando-se e adquirindo uma morfologia alongada. Em uma tensão crítica, quando o campo elétrico é suficientemente forte para vencer a tensão superficial, forma-se um cone (cone de Taylor), de onde a solução é ejetada.

A solução ejetada é acelerada e alongada no espaço entre o capilar e o substrato. Neste processo a solução evapora e ao final obtém-se um material fibrilar de diâmetro muito pequeno, em geral manométrico, Figura 1.

1.2.Poli Vinil Álcool

O Poli Vinil Álcool apresenta uma química relativamente simples. Este é constituído de monômeros de vinila contendo um grupo hidroxila como radical. O monômero, vinil álcool, não existe na forma estável. Com isso, PVA é o produto da polimerização do acetato de vinil e posterior hidrólise do PVAc, Poli Vinil Acetato.

As mais promissoras aplicações para materiais obtidos a partir do PVA são na preparação de hidrogéis(Difusão e Grau). Os hidrigéis podem ser obtidos a partir da reações de esterificação do Poli(vinil álcool), PVA, com outras moléculas orgânicas, como o glutaraldeído. Aplicações na área biomédica incluem recobrimento para suturas, cateteres e eletrodos para sensores [1].

Blendas de amido com polímeros sintéticos como o Poli(vinil álcool) vem sendo estudadas devido ao potencial de biodegradabilidade deste. Duas técnicas são comumente utilizadas na preparação de filmes de blendas de PVA, evaporação do solvente a partir de uma solução aquosa e extrusão a partir do material fundido [2].

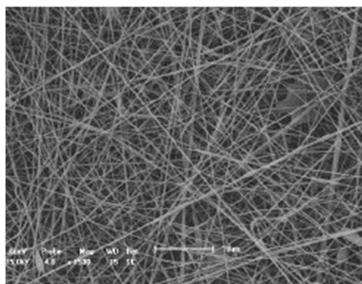


Figura 1: Fibras de PVA obtidas por Electrospinnig.

Fonte: Este trabalho.

1.3. Estabilidade Térmica

As análises de estabilidade térmica são direcionadas a explicar os mecanismos físicos e químicos que ocorrem durante a degradação do polímero. A degradação térmica pode ser entendida como uma reação, onde a taxa de reação pode ser definida como uma derivada da conversão pelo tempo.

A conversão $\alpha(t)$ é definida como uma razão entre a massa perdida no tempo t pela massa total perdida correspondente para um estágio um estágio particular, Equação 1. Para o estudo cinético, utilizamos aqui a equação de Fredman, Equação 2, para descrever a taxa de degradação do material polimérico [1]. Os valores de energia de ativação foram determinados por otimização dos dados a uma equação linear a partir da ordem de reação como variável iteração.

$$\alpha(t) = \frac{(w_0 - w_t)}{(w_0 - w_\infty)} \quad [1]$$

$$\ln\left(\frac{d\alpha}{dt}\right) = \ln(A) + n \cdot \ln(1 - \alpha) - \frac{E_a}{R \cdot T} \quad [2]$$

O declive da curva é determinado pelos parâmetros cinéticos como: ordem de reação, fator de frequência, a energia de ativação. No método cinético, os símbolos encontrados usualmente são: E_a : energia de ativação aparente (kJ/K.mol), A : fator pré-exponencial (min^{-1}), n : ordem de reação aparente, R : constante universal dos gases (8,3136 kJ/K.mol), T : temperatura (K), α : grau de conversão ou fração de massa perdida, t : tempo (min), β : taxa de aquecimento ($^{\circ}\text{C}/\text{min}$), e k : constante cinética (s^{-1}).

Modificações nas propriedades dos polímeros geralmente vem sendo feitas por preparação de blendas ou compósitos com outros materiais poliméricos, nanopartículas, promovendo reações em suas cadeias e/ou por meio de aditivos. Neste trabalho as modificações nas propriedades poliméricas do PVA foram promovidas por meio da solubilização do PVA em solução de água/acetonitrila e posterior preparação dos filmes pelo método de casting. Foi possível observar por meio de análises, preliminares, dos gráficos de TGA que a adição de acetonitrila na solução diluidora modifica consideravelmente as propriedades do material obtido. Podendo inferir a partir deste que as alterações na solubilidade das fibras de PVA podem ser decorrentes do mesmo efeito.

1- MATERIAIS E MÉTODOS

A técnica de electrospinning foi utilizada para obter as fibras de PVA. As fibras foram obtidas operando o sistema nas seguintes condições: distancia da agulha ao substrato de 12cm, concentração da solução de PVA de 12% w/w e tensão de 25 kV. As fibras de PVA obtidas foram mergulhadas em acetonitrila e depois em água destilada.

Foram preparados filmes de PVA via dissolução a 85°C em água e outro em solução de água/acetonitrila em proporção de 66:34 em volume. Análises de Termogravimetria (TGA) foram realizados nos filmes obtidos. A taxa de aquecimento utilizada foi de $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$

2- RESULTADOS

As fibras de PVA após terem sido tratadas com solução de acetonitrila apresentaram-se estáveis em água, enquanto que as fibras de PVA sem tratamento se desfazem rapidamente ao serem colocadas em água.

A Figura 3 apresenta de forma comparativa as análises termogravimétricas dos dois filmes de PVA materiais de acordo com a equação de Fredman. As curvas de TGA estão apresentadas na Figura 2. É possível observar que ambas as amostras apresentam três estágios para a curva de degradação.

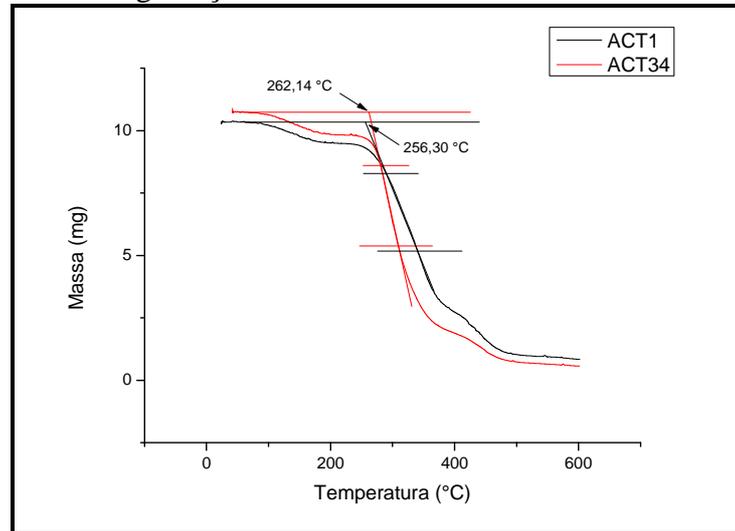


Figura 2: Curvas de TGA, a esquerda.

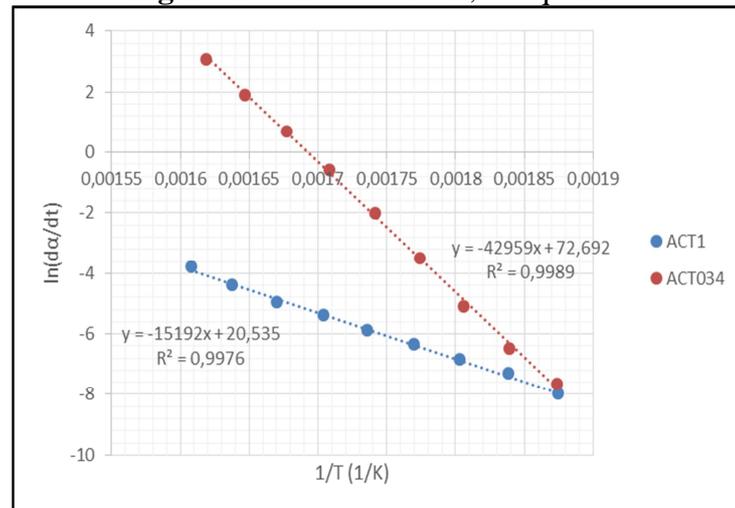


Figura 3: Linearização dos dados de degradação do polímero pelo método de Friedman, a direita.

A Tabela 1 apresenta os valores de ordem de reação aparente e energia de ativação aparente para os materiais desenvolvidos.

Tabela 1: Ordem de reação aparente e energia de ativação aparente.

Amostra	n	Ea(kJ/mol)
ACT1	3	126,3
ACT034	7	357,1

3- DISCUSSÃO

Pelas curvas de TGA, Figura 2, a maior perda de massa ocorre no segundo estágio (entre 240 °C e 360 °C), onde predomina as características de degradação da estrutura do polímero, e uma pequena perda de massa é encontrada no terceiro estágio (entre 360 °C e 450°C). O segundo estágio é utilizado para os estudos cinéticos e de degradação.

O valor de 126,3 kJ/mol para a energia de ativação do filme de PVA puro é coerente com os valores apresentados na literatura utilizando métodos diferentes [2].

A energia de ativação do filme de PVA preparado a partir da solução de água/acetona apresenta-se 230,8 kJ/mol maior que a do filme de PVA preparado por solução aquosa.

A International Bureau of Standards (ISO) define a temperatura da intercessão da linha de base com a linha que passa pelos pontos de 20 % e 50 % de perda de massa [3]. A Figura 2 apresenta os pontos de intercessão destas curvas para os materiais produzidos. É possível identificar que a temperatura de degradação dos filmes de PVA aumentou em 5,8 °C.

Os resultados apresentados aqui apontam para o aumento da cristalinidade do filme de PVA quando preparado a partir da solução em água/acetona.

Os experimentos realizados aqui estão sendo refeitos para garantir a reprodutibilidade dos resultados. Além deste, outras análises estão sendo conduzidas como DSC, DRX e Infravermelho, para verificar o que está ocorrendo com a cristalinidade do material.

4- CONCLUSÕES

No processo de modificação das propriedades dos filmes e fibras de PVA foi possível destacar que as fibras ao serem mergulhadas em acetona modificam as suas propriedades, apresentando-se mais estáveis em água. Os filmes de PVA quando preparados a partir da diluição do PVA em solução de água/acetona apresentam-se mais estáveis.

As análises realizadas a partir das curvas de TGA mostram que a energia de ativação do filme de PVA preparado a partir da solução de água/acetona apresenta-se 230,8 kJ/mol maior que a do filme de PVA preparado por solução aquosa.

As proposições feitas é que as alterações na solubilidade, estabilidade térmica e absorção de água do material são causadas pelo aumento da cristalinidade do material devido a adição da acetona no meio solvente.

5- AGRADECIMENTOS

Agradeço ao CNPq, órgão que concede a minha bolsa de Iniciação Científica, e ao professor Walter Mendes de Azevedo, pela paciência e dedicação.

6- REFERÊNCIAS

- [1] Christie, M. H., Nikolaos, A. P. 2000. *Advances in Polymer Science*, **153**: 38.
- [2] Xie, D., Cui, Y., Jia, D., Zhou, X. 2009. *J. of Reinforced Plastics and Composites*, 1-11.
- [3] Jayesh, D. Darrell, H. R. 1995. *Journal of Electrostatics*, **35**: 151.