

GUILHERME AUGUSTO FABOZZI

**Obtenção de microcápsulas a partir de
nanocompósito GS Pla[®] /esmectita brasileira**

**Trabalho Final de graduação
Apresentado ao Departamento de
Engenharia Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Área de Concentração:
Engenharia de Materiais**

**Orientador:
Prof. Dr. Francisco Rolando Valenzuela-Díaz**

São Paulo

2015

Departamento de Engenharia
Metalúrgica e de Materiais da
Escola Politécnica da USP

AGRADECIMENTOS

Agradeço em primeiro lugar a USP e Escola Politécnica por me fornecerem os subsídios e desafios necessários para minha formação em engenharia.

Agradeço ao corpo de funcionários, técnicos, professores, faxineiros, secretários e quaisquer envolvidos na facilitação da minha vida universitária.

Agradeço aos meus amigos, presentes no meu dia-a-dia, que me ajudaram a enfrentar esse período de grandes dificuldades e crescimento. Tanto aos que conheci no primeiro ano – guardo-os em meu coração, quanto aos que cursaram matérias comigo e foram essenciais para meu aprendizado e quanto aos que estiveram presentes no meu entretenimento e no Centro Moraes Rêgo.

Agradeço também aos meus orientadores Maria das Graças da Silva Valenzuela e Francisco Rolando Valenzuela por me guiarem, inspirarem e fazerem este trabalho de conclusão de curso possível.

Por último, agradeço minha família, meus pilares de crescimento, base da minha vida. Ao esforço dos meus pais e alegrias compartilhadas e ao exemplo de sucesso do meu irmão.

RESUMO

A busca por ampliação dos usos de polímeros biodegradáveis e represadores de carbono (aqueles que são produzidos a partir de compostos naturais) tem se tornado importante nas últimas décadas quando se observa os estudos referentes à produção de lixo e consumo de plásticos em geral. Somado a esse fator, existe um campo amplo para uso desses polímeros na produção de micro e nanocápsulas. A descoberta de possibilidade de criação de cápsulas a partir de bioplásticos e compósitos de bioplásticos é essencial para novas alternativas em substituição de materiais já tradicionais e mais poluentes.

Este trabalho teve como objetivo estudar da viabilidade de formação de cápsulas a partir de material nanocompósito formado por PBSL [poli(succinato de butileno-colactato)] e argila esmectítica brasileira (VMF2), visando seu uso em sistemas de liberação controlada.

O compósito foi produzido com sucesso. As microcápsulas foram formadas a partir do método de emulsão e difusão de solvente.

Caracterizações do DRX indicou esfoliamento da argila no compósito e o MEV apresenta a formação com sucesso das microcápsulas de PBSL/VMF2.

Sumário

nanocompósito GS Pla [®] /esmectita brasileira.....	0
1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	6
1.1. Motivação.....	6
1.2. Argilas.....	6
1.2 Polímeros.....	9
1.2.1 Poli(ácido láctico).....	13
1.3. Compósitos entre Polímeros e Argila.....	14
1.4. Microcápsulas e Nanocápsulas.....	16
1.4.1. Métodos de Preparação de nanopartículas e macropartículas.....	17
2. OBJETIVO.....	20
3. MATERIAIS E MÉTODOS.....	20
3.1. Materiais.....	20
3.2. Métodos.....	22
3.2.1. Obtenção do nanocompósito.....	22
3.2.2 Obtenção de microcápsulas.....	24
3.2.3 Microscopia ótica.....	25
3.2.4 Difrátogramas de raios-X (DRX).....	25
3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	25
4. RESULTADOS.....	26
5. DISCUSSÃO.....	33
6. CONCLUSÃO.....	35
Referências.....	36

Lista de Figuras

Figura 1 Estrutura molecular da Montmorillonita com presença de cátions entre lamelas	8
Figura 2 Potes cerâmicos da era do bronze de fabricação manual	9
Figura 3 Formação do Nylon-66 a partir do processo de condensação em uma reação entre hexametilenodiamina e ácido adípico.....	11
Figura 4 Formação do policloreto de vinila a partir do processo de adição em meio com iniciador de reação ⁷	11
Figura 5 Estrutura química do poli(ácido láctico) ¹⁶	13
Figura 6 Rotas de produção do PLA ¹⁶	14
Figura 7 Esquema de estrutura lamelar e seu esfoliamento com a inserção de polímero na estrutura.....	16
Figura 8 Magnetude e perfil de liberação de compostos encapsulados em relação à morfologia e características químicas.....	17
Figura 9 Lote importado de PBSL japonês proveniente da empresa Mitsubishi Chemical Corporation.....	21
Figura 10 Pellets de PBSL da Mitsubishi Chemical Corporation	21
Figura 11. Teste de solubilidade para PBSL nos solventes: a)ácido acético, b)clorofórmio, c)acetona, d)acetato de etila, e)tetrahidrofurano.	22
Figura 12Filme de PBSL formado na placa de petri após evaporação de clorofórmio.	23
Figura 13 Filme de nanocompósito (PBSL e Montmorillonita) formado na placa de petri após evaporação de clorofórmio.....	23
Figura 14 Microcápsulas em suspensão durante a agitação mecânica do PVB solubilizado.....	24
Figura 15 Microscopia ótica de microcápsulas de nanocompósito (PBSL+VMF2).....	26
Figura 16 Microscopia eletrônica de varredura de filme de PBSL	27
Figura 17 Microscopia eletrônica de varredura de filme de PBSL. É possível notar orifícios.....	27
Figura 18 Microscopia eletrônica de varredura do filme de nanocompósito (PBSL+VMF2).....	28
Figura 19 Microscopia eletrônica do filme de nanocompósito (PBSL+VMF2)	28
Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de nanocompósito (PBSL+VMF2).....	29
Figura 21 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma microcápsula. É possível notar um padrão tipo “fendas” e “morros” na textura e orifícios discretos(<1 µm).	30
Figura 22 Fratura sob nitrogênio líquido do filme de PBSL puro.....	31
Figura 23Fratura sob nitrogênio líquido do filme comósito PBSL/VMF2.	31
Figura 24 Difratogramas dos filmes PBSL e PBSL+VMF2.	32
Figura 25 Difratograma da argila VMF2.....	32

1. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

1.1. Motivação

Junto ao avanço da ciência, há a necessidade de maiores controles de processo e liberação de agentes ativos, assim como o encapsulamento das mesmas. Os avanços nas mais variadas áreas como farmacêutica, médica e de engenharia criam demandas por ferramentas e materiais cada vez mais complexos e de uso específico e controlado. Somando-se a isso, temos um junto à modernização da indústria e dos materiais constituintes dos novos produtos o aumento do uso de polímeros, gerando a necessidade da criação de uso biodegradável e compatível com usos biológicos (no caso da indústria cosmética, por exemplo). O material GS Pla[®] utilizado nesse trabalho é biodegradável e produzido em grande escala, o que torna o estudo das suas utilidades de grande importância dado o cenário atual.

1.2. Argilas

A argila é um material proveniente da decomposição, durante milhões de anos, das rochas que existiam em abundância na Terra. As argilas podem ser primárias ou secundárias. As primárias são formadas no mesmo local da rocha sem ação de intempéries atmosféricas. Possuem partículas mais grossas e coloração mais clara, são pouco plásticas, porém de grande pureza e possuem alto nível de fusão; já as secundárias-sedimentares, aquelas que têm sido transportadas para mais longe da rocha de formação pela água, vento ou degelo, têm na união de suas partículas de várias fontes a constituição da argila. Caso a partícula tenha sido transportada pela água ou sofrido intemperismo mais severo, ocorre desintegração das partículas, levando à diminuição de dimensões. As secundárias são mais finas e plásticas que as primárias, no entanto, podem conter impurezas ao se misturarem com outras matérias orgânicas.¹

Argila, em termos históricos, se refere a uma questão de tamanhos de partículas. Em relação à geologia, pioneira nesses estudos, argila designa minerais que apresentem uma granulometria inferior a dimensões de $2\mu\text{m}$. Essa designação firmou-se por estudos petrográficos (estudo das características das rochas) numa época onde o microscópio ótico não era capaz de diferenciar partículas inferiores a $2\mu\text{m}$, assim, todas seriam categorizadas como argila.¹

Hoje em dia, argila adquire diferentes definições dependendo da área de estudo e do interesse de cada uma dessas áreas. Em geotécnica são partículas inferiores a $4\mu\text{m}$, por exemplo.¹

Para efeito de estudo e aplicação neste trabalho de conclusão de curso, será considerado argila em termos tecnológicos da ciência dos materiais nos âmbitos químicos e granulométricos. Temos então os filossilicatos, ou seja, silicatos em folha que formam folhas paralelas de tetraedros de silicato com Si_2O_5 , denominados argilominerais, tais como caulinita, esmectita, illita, talco e pirofilita.

Os argilominerais são abundantes na crosta terrestre e são os principais constituintes do solo. Apresentam íons disponíveis para troca iônica, são colóides eletronegativos represadores de cátion, têm capacidade de absorver água e alta plasticidade devido à sua formação estrutural em lamelas sobrepostas e à possibilidade de cisalhamento entre elas. Ainda podem apresentar moléculas orgânicas.¹

A montmorilonita, por exemplo, principal argilo-mineral do grupo esmectita, é caracterizada por intercalação de estruturas em forma de folhas na proporção de duas lamelas tetraédricas de sílica e uma lamela central octaédrica de alumina sendo a união entre essas camadas dada por ligação entre hidroxila e oxigênio. A Figura 1 mostra a estrutura molecular da montmorilonita.

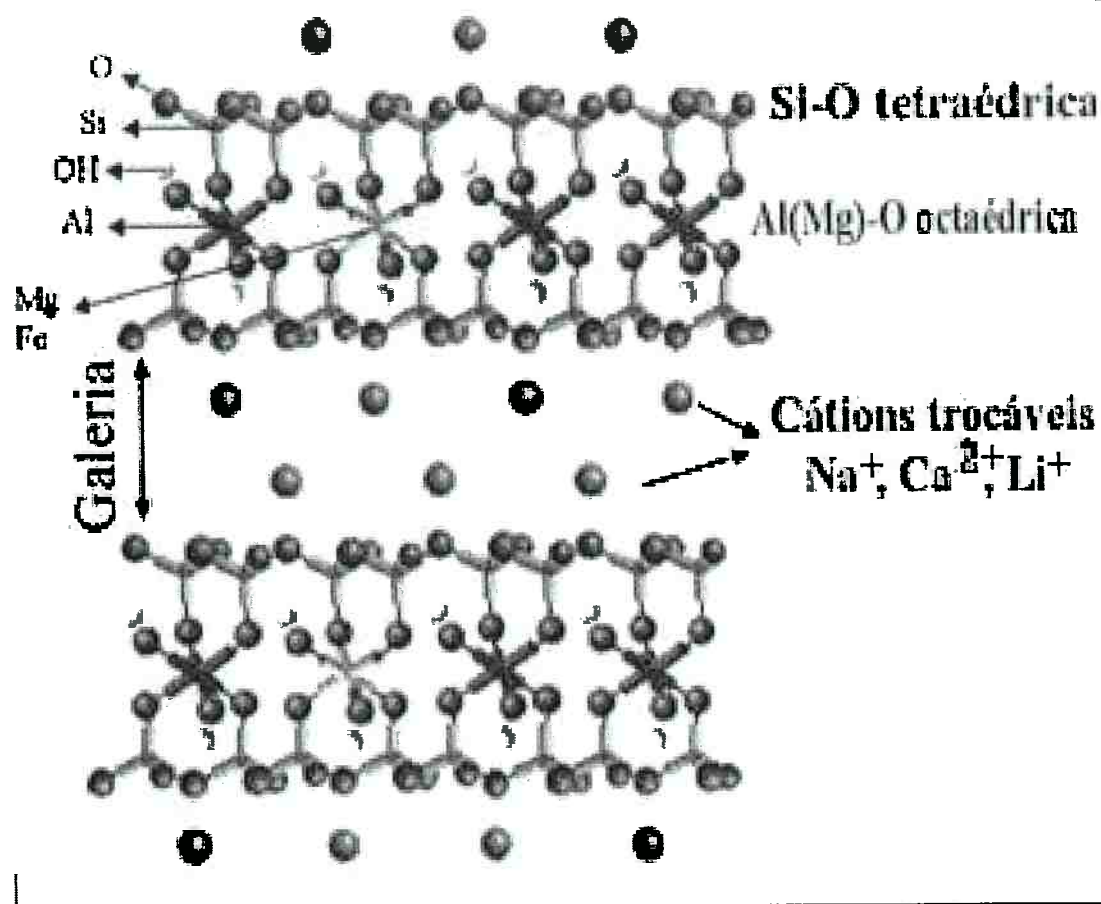


Figura 1 Estrutura molecular da Montmorillonita com presença de cátions entre lamelas ²

As argilas possuem uma infinidade de utilizações, os primeiros usos de objetos de argila documentados datam do período neolítico, cerca de 20000 anos antes de cristo. Seu uso principal foi o de recipiente impermeável (Figura 2) de água, possibilitando ao ser humano transportar o recurso hídrico sem perdas, dando origem às migrações e facilitando a vida em sociedade.³



Figura 2 Potes cêramicos da era do bronze de fabricação manual ⁴

Com a evolução humana, a argila passou a ser submetida a processos mais complexos, especializando sua utilização. Hoje, produzem-se materiais cerâmicos, que participam de um grande leque de finalidades, desde usos tradicionais como recipiente impermeável para líquidos até usos tecnológicos como refratários superpuros, facas de corte “eterno” e reforço em compósitos e nanocompósitos de outros materiais.³

1.2 Polímeros

No último século, ocorreu um grande avanço e crescimento de mercado de fabricação de peças estruturais pela descoberta de um novo tipo de material que viria a se tornar um importantíssimo material alternativo e possibilitaria criação de novos objetos de produção e de aplicações tecnológicas com propriedades antes não imaginadas, os polímeros. Estas macromoléculas sempre estiveram presentes na humanidade, e, na verdade, constituem parte fundamental da vida em si, já que até mesmo a fonte de material genético é formada por cadeias de carbono, assim como tecidos, órgãos, etc. Os primeiros polímeros utilizados pela humanidade foram de origem natural, como o couro, as fibras vegetais e animais e, mais recentemente, o látex para borracha e a seda na indústria têxtil.⁵

Apesar da revolução dos materiais poliméricos ter ocorrido ao meio do século passado, a palavra polímero já havia surgido tecnologicamente falando por criação do cientista alemão J. Berzelius (1832). Curiosamente, esse termo foi inventado para se referir a moléculas que apresentavam os mesmos elementos químicos, porém não possuíam as mesmas propriedades químicas ou mecânicas, como o etileno e buteno.

Polímeros são macromoléculas de cadeias carbônicas formadas por diversas unidades estruturais de menor tamanho conhecidas como meros. Os tipos e quantidades de meros que constituem uma macromolécula definem as características e denominação do polímero. Assim encontramos dímeros (formados por dois meros), trímeros (formados por três meros) e polímeros (formados por mais de três meros).⁵

A formação da cadeia é possibilitada pelas características do átomo de carbono. O carbono possui pequeno raio atômico, e combina-se facilmente com outros átomos de pequeno raio criando com facilidade cadeias múltiplas. A capacidade de se repetir em unidades formando uma cadeia comprida é denominada concatenação. O estado de oxidação mais comum do carbono é 4+, ou seja, para um equilíbrio eletrônico ele deve realizar 4 ligações covalentes e por isso pode formar uma infinidade de combinações e compostos.⁵

Os polímeros podem ser sintetizados a partir de substâncias monoméricas, proporcionando sua produção por meios naturais, como por exemplo, o látex ou por meios artificiais, como o nylon. Chamamos esse processo de polimerização. Em uma macromolécula formada por polimerização, é possível reduzi-la a uma sequência de unidades de repetição constitucional (URC), que são a menor unidade constitucional cuja repetição descreve um polímero regular para fins de análise. As características da macromolécula são regidas pelas propriedades e quantidades das URC que por sua vez organizam-se em cadeia de acordo com o método de polimerização utilizado na sua estruturação.⁵

Os polímeros podem ser formados por dois tipos de processos principais que são condensação e adição:

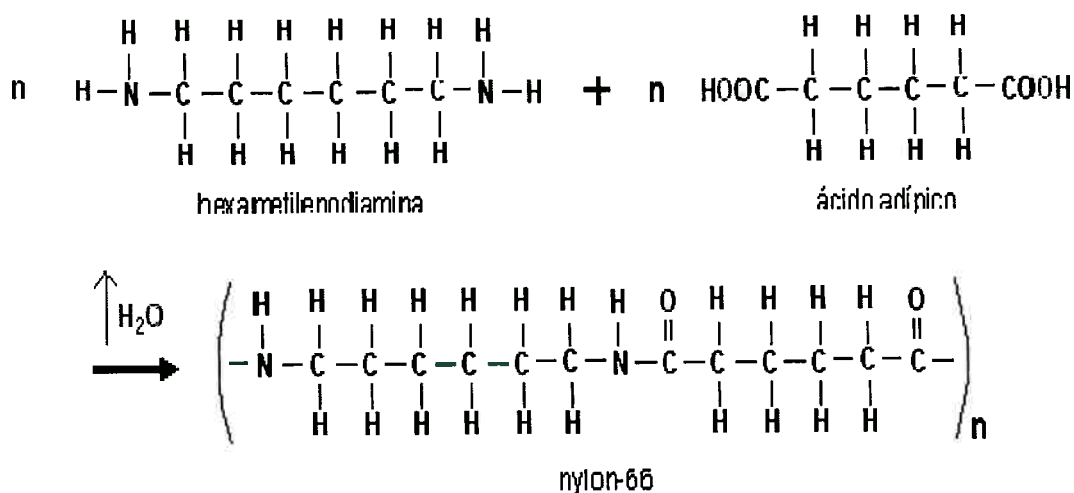


Figura 3 Formação do Nylon-66 a partir do processo de condensação em uma reação entre hexametilenodiamina e ácido adípico⁶

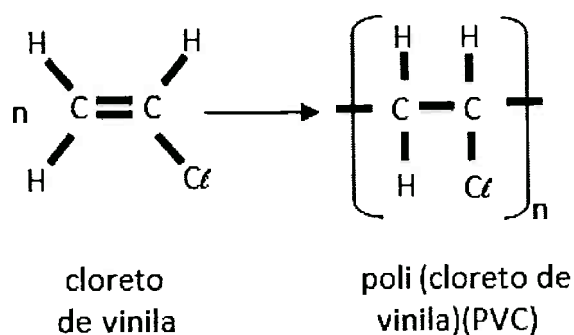


Figura 4 Formação do policloreto de vinila a partir do processo de adição em meio com iniciador de reação⁷

O processo de polimerização e as condições do reator podem atribuir diferentes propriedades ao polímero.

A reação de condensação ocorre entre grupamentos funcionais como, por exemplo, dois monômeros contendo função álcool e ácido carboxílico gerando poliésteres, tais como o Nylon-66 (Figura 3), ou, entre amina e ácido carboxílico gerando poliamidas, tais como o poli(tereftalato de etileno) (PET). A condensação pode gerar produtos secundários tais como moléculas de água, ácido clorídrico ou amônia.

Já a polimerização por adição (Figura 4) não apresenta liberação de subprodutos, ela se baseia na saturação de carbonos que estão insaturados. Essas ligações insaturadas, quando ativadas, permitem que haja o

acoplamento de outras moléculas também insaturadas, tornando uma ligação covalente entre dois carbonos da mesma molécula em uma ligação covalente intermolecular, juntando dois monômeros que se tornam mais saturados do que suas situações iniciais.⁷

Existem vários processos ou técnicas de polimerização, entre os quais podem ser citados: polimerização em solução, em bloco, em suspensão ou em emulsão. O conceito de emulsificação é importante para a produção tanto no uso de polímeros pré-formados ou com formação in situ. Os primeiros estudos sobre a polimerização por emulsificação tiveram início durante a primeira guerra mundial

A polimerização por emulsão é um processo heterogêneo de formação de polímeros a partir de monômeros no qual esses monômeros são dispersos em fase contínua (inorgânica ou orgânica insolúvel) por adição de surfactantes e radicais livres solúveis na fase contínua iniciadores de polimerização. O resultado de uma polimerização por emulsificação é uma dispersão estável de um polímero em meio aquoso o qual historicamente recebe o nome de látex.

Esse processo proporciona um controle sobre parâmetros do produto desejado nas suas propriedades coloidais entre outras. Esses parâmetros são formais como morfologia, distribuição de tamanhos de partículas, concentração de partículas, propriedades de formação de filmes e intrínsecas como composição, microestrutura, distribuição de massa molar, grau de cristalinidade, etc.

A polimerização por emulsão possui diversas vantagens na formação de polímeros em escala industrial. O problema de transferência de calor é controlado, já que há uma fase aquosa contínua no próprio meio de reação, pode-se utilizar água como meio solvente, evitando a manipulação de solventes orgânicos tóxicos no meio ambiente. O produto do processo é um líquido, o que facilita seu manuseio e transporte, é possível obter polímeros de massa molecular elevada com velocidade maior em relação a outras técnicas.⁵

1.2.1 Poli(ácido láctico)

O poli(ácido láctico) ou ácido 2-hidroxipropanóico (Nomeação IUPAC), também chamado de PLA [*Poly Lactic Acid*] é um polímero da família dos poliésteres termoplásticos. O PLA pode ser produzido por síntese química promovida por bactérias através da fermentação láctica de amido ou glicose. A fonte desses insumos pode ser o milho, amido de arroz, trigo, batata, açúcares entre outros. Como polímero, é fabricado sem o petróleo como base, ele é de grande importância ambiental para a fixação de carbono e sustentabilidade na produção de plásticos.¹⁵

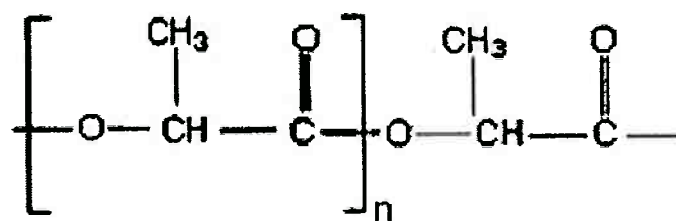


Figura 5 Estrutura química do poli(ácido láctico)¹⁶

A produção de PLA pode ser realizada por dois processos diferentes a partir da glicose fermentada com o auxílio de bactérias. Um deles é o processo direto, neste o ácido láctico é polimerizado por condensação formando o poli(ácido láctico). No processo indireto, o ácido láctico é transformado em lactídeo e em seguida polimerizado a poli(lactídeo).¹⁶

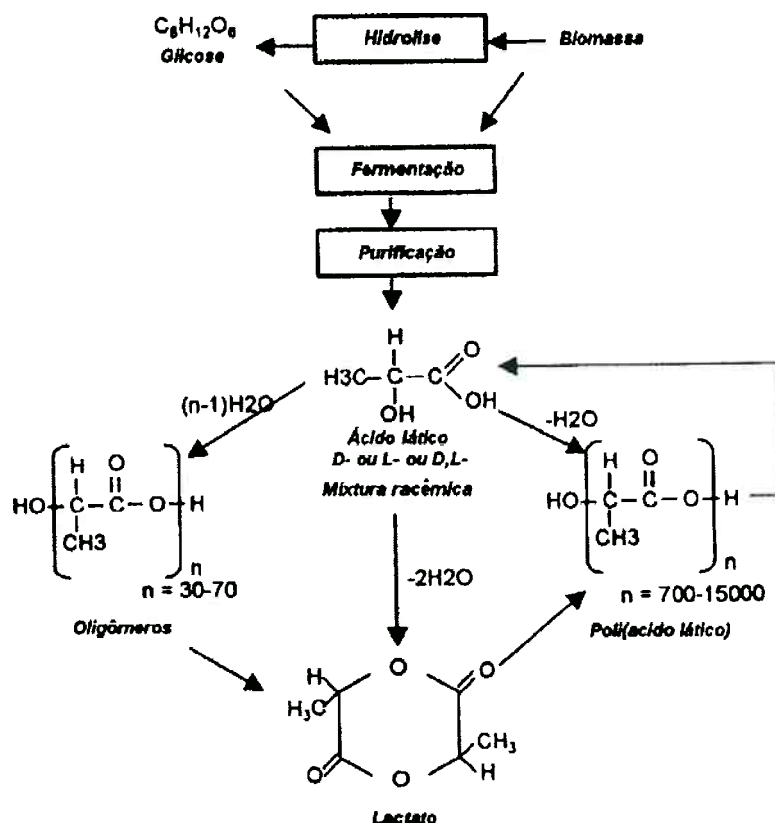


Figura 6 Rotas de produção do PLA¹⁶

Segundo Wang et. al. (2008) , dado que o PLA tem propriedades similares a polímeros termoplásticos sintéticos, tem-se estudado a sua presença em diversos materiais. O poli(ácido láctico) se assimila ao poliestireno cristal e ao poli (tereftalato de etileno) (PET), principalmente, na resistência mecânica.

1.3. Compósitos entre Polímeros e Argila

Materiais compósitos são aqueles que apresentam mais de um componente em sua constituição, o que não pode ser confundido com fases diferente como, por exemplo, os aços que apresentam ferrita e martensita ⁸, apesar de que em ambos os casos há mudança de propriedades mecânicas a partir da interação entre as fases. Os compósitos apresentam uma fase dispersa com dimensões definidas dentro de uma fase contínua matriz.

Compósitos podem ser constituídos de uma vasta gama de materiais diferentes, os quais sozinhos não poderiam apresentar as propriedades que apresentam em conjunto. Eles podem ser compostos das famílias de materiais metálicos e polímeros; polímeros e cerâmicos; e metais e cerâmicos, por exemplo.⁸

Esses materiais reforçados são utilizados para aplicações simples ou até mesmo para fabricação de peças de alta tecnologia e solicitações mecânicas em âmbito militar, como nos caças F-22.⁸

Os compósitos podem ter sua estrutura dividida em duas partes com a finalidade de estudos. Essas estruturas são a matriz e o reforço.

A matriz confere a forma do material, preenchendo os espaços entre os outros componentes dando estabilidade estrutural e mantendo as distâncias relativas entre as partículas do material de reforço. Também cabe à matriz parte representativa das propriedades mecânicas do compósito referente às suas próprias características e tipo de adesão nas interfaces com o reforço.

Ao reforço, cabe alterar as propriedades do conjunto de acordo com suas próprias propriedades mecânicas, magnéticas, químicas, etc.⁸

Com uma propriedade em mente, é possível compor um material compósito com diferentes tipos, proporções, dispersões e processos de mistura entre materiais que podem agir sinergicamente para tal objetivo dependendo da afinidade entre eles.⁷

Dependendo da dimensão dos reforços, é ainda possível dividir os compósitos em nanocompósitos e compósitos. Os nanocompósitos referem-se àqueles materiais que apresentam partículas de reforço com alguma de suas dimensões $<100\text{ nm}$ ⁹, como, por exemplo, as argilas.

Os nanocompósitos de matriz polimérica reforçada com argila apresentam ganhos de propriedades evidentes. Obtém-se maior resistência, módulo de elasticidade, estabilidade dimensional, diminuição da permeabilidade a gases, aumento da estabilidade térmica, retardância de chama e, principalmente, para este trabalho de conclusão de curso, o aumento da estabilidade química. A Figura 8 mostra esquema ilustrativo da estrutura de um nanocompósito polímero/argila.

Além da capacidade de conferir melhoras de propriedades do compósito em si, a adição de argilas aos polímeros proporciona novas funções, como a capacidade de represar compostos orgânicos nas vacâncias lamelares inerentes às argilas sendo de grande importância nas áreas farmacêutica, industrial e proteção ambiental.⁸

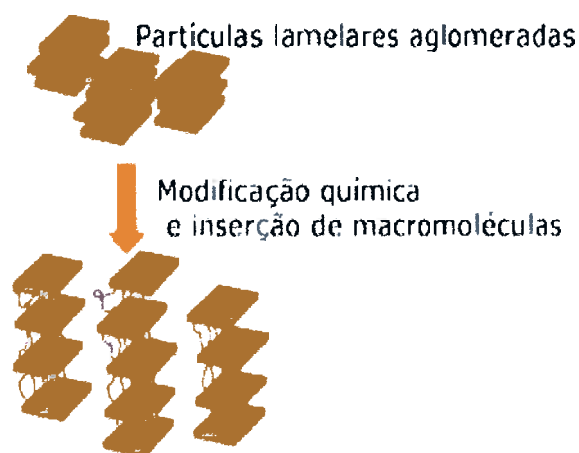


Figura 7 Esquema de estrutura lamelar e seu esfoliamento com a inserção de polímero na estrutura⁹

1.4. Microcápsulas e Nanocápsulas

São denominadas microcápsulas os sólidos com dimensão de micron, ou seja, micropartículas, com capacidade de represar substâncias que não fazem parte de sua composição e tornar essas substâncias utilizáveis no decorrer de seu uso ou absorvendo substâncias de um meio externo. As microcápsulas poliméricas podem ser biodegradáveis ou não, dependendo da matriz polimérica utilizada.

Microcápsulas possuem a capacidade de absorver óleos e materiais sintéticos por meio da parede de sua estrutura ou de acumulá-la em seu centro. Elas funcionam como um sistema vesicular no qual as substâncias são represadas em solventes dentro de membranas poliméricas.¹¹

As nanocápsulas apresentam os mesmos padrões que as microcápsulas, porém com algumas mudanças em sua cinética devido a diferença de dimensões.¹⁰

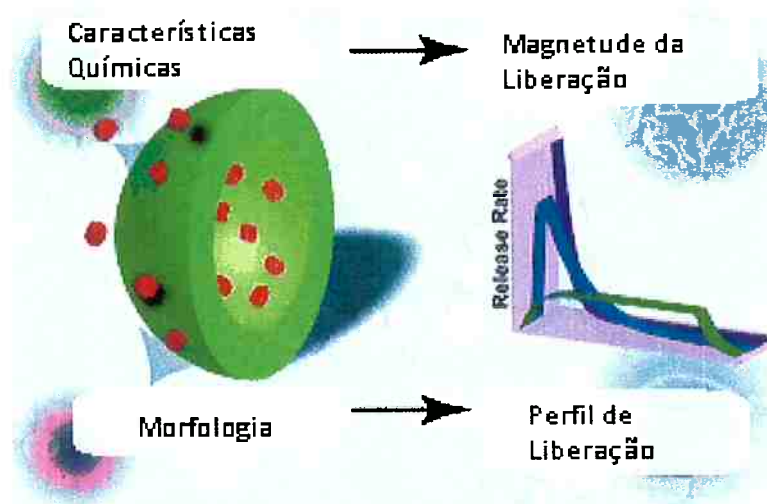


Figura 8 Magnitude e perfil de liberação de compostos encapsulados em relação à morfologia e características químicas¹¹

O grande potencial das cápsulas reside na relação da estrutura com seu carregamento químico. A incorporação de uma substância ativa em cápsula pode controlar o seu carregamento no meio em que deve agir, separar substâncias que devem ser carregadas juntamente, mas não devem entrar em contato imediato, evitar a degradação da substância encapsulada e dosar a liberação gradual de uma substância para o meio em tempos desejados (Figura 9).¹²

1.4.1. Métodos de Preparação de nanopartículas e macropartículas

As nanopartículas são fonte essencial para a produção de cápsulas. A partir dessas, de acordo com o arranjo inerente à partícula, cavidade, capilaridades ou qualquer meio de represamento de material diferente da matriz que a compõe, pode denominar-se cápsula caso apresente as seguintes características.¹¹

As partículas de dimensões reduzidas, indiferenciáveis a olho nu humano, podem ser produzidas de diferentes formas, na maioria delas, e nas mais modernas, é necessária a dispersão de solução ou de emulsão em meio não solvente ou por vaporização e posteriormente sua precipitação.

A preparação de nano e micropartículas ocorre principalmente por dois métodos: preparação por polimerização *in situ* ; preparação com polímeros pré-formados sintéticos, naturais e dessolvatação de macromoléculas.¹¹

Entretanto, a maioria dos métodos de preparação baseia-se no método de emulsificação em processos mecânicos relacionados à técnicas de alta energia de emulsificação. Eles permitem a preparação de emulsões com gotas de tamanho uniforme que podem de forma relativamente fácil ter sua produção escalada a grandes quantidades de emulsões com características bem definidas¹⁴. Um rotor gera deformação na pré-emulsão por meio de tensão cisalhante o que causa uma instabilidade de Rayleigh (quando um líquido de menor densidade empurra o de maior densidade). Essa instabilidade faz com que as gotas deformadas se quebrem em gotas de menor tamanho, assim, tem-se que esse processo é capaz de controlar o tamanho das partículas formadas de acordo com o cisalhamento aplicado pelo sistema de rotor no líquido emulsificado.¹³

1.4.1.1. Preparação de Cápsulas por polimerização

Na preparação de partículas por polimerização, podemos ter a separação de matéria contínua por emulsão ou polimerização interfacial.

Na polimerização por emulsão, temos um meio de produção rápido e facilmente escalável. Nesse segmento, dispersa-se o monômero em uma emulsão ou emulsão invertida dependendo da polaridade do monômero em questão.

Este processo vem perdendo importância devido ao uso de solventes orgânicos, surfactantes e iniciadores tóxicos que são eliminados. As nanopartículas comumente são obtidas a partir de dispersão por surfactantes em solventes como ciclohexano, n-pentano, tolueno e clorofórmio (altamente tóxicos).

Quando emulsificado, a polimerização do monômero é iniciada através de diferentes mecanismos, entre eles encontro de radical ou íon com a gota emulsificada, criação de radical a partir de quebra de moléculas por radiação UV, luz de elevada intensidade (laser) ou radiação gama. Após a primeira

quebra inicia-se o crescimento de cadeia por mecanismo aniônico (há a criação de uma molécula ionizada que reage com os monômeros restantes, adicionando-os à cadeia em crescimento) de polimerização.

Outra técnica de formação de partículas por polimerização é por meio da Polimerização Interfacial. Um monômero é dissolvido junto ao material que deseja-se encapsular em óleo e álcool 100%. Centrifuga-se a mistura com surfactante e vagarosamente adicionam-se iniciadores para ativação dos monômeros. De acordo com a vazão de iniciadores colocados no sistema, concentração de monômeros, velocidade de centrifugação obtém-se diferentes tamanhos de cápsulas.¹¹

1.4.1.2. Preparação de Cápsulas com Polímeros pré-formados Sintéticos ou Naturais

Neste processo, o encapsulamento e formação de partículas de pequenas dimensões é feito através de macromoléculas pré-formadas. Neste processo, a maioria dos polímeros utilizados não são biodegradáveis ou são de difícil degradação.¹¹

Um processo importante de formação de cápsulas a partir de polímeros é dado por emulsificação ou evaporação do solvente. Neste, emulsifica-se uma solução de polímero e seu solvente em água. Então a temperatura é aumentada ou a mistura é agitada de forma a evaporar o solvente do polímero causando sua precipitação no meio onde não é solvente, no caso a água ou meio não solvente como clorofórmio e acetato de etila. No caso de encapsulamento de substâncias, o material a ser encapsulado deve ser solúvel na solução polimérica para dispersar-se em nanogotas com auxílio de um agente dispersor de alta energia de homogeneização.¹¹

2. OBJETIVO

Este trabalho tem como objetivo estudar a viabilidade de formação de cápsulas a partir de material nanocompósito formado por PBSL poli(succinato de butileno-colactato)] biodegradável e formado como copolímero de PLA e argila esmectítica brasileira (VMF2).

2.1. Objetivos específicos

- 1- Preparação do nanocompósito PBSL/VMF2;
- 2- Obtenção de filme nanocompósito PBSL /VMF2;
- 3- Caracterização de filme nanocompósito usando as técnicas DRX, MEV ;
- 4- Obtenção de microcápsulas a partir do nanocompósito PBSL /VMF2;
- 5- Caracterização das microcápsulas usando as técnicas microscopia ótica, DRX e MEV.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1. Materiais

O polímero base utilizado na formação das cápsulas foi adquirido na forma de pellets de PBSL de origem japonesa, empresa Mitsubishi Chemical Corporation (Figuras 10 e 11). O PBSL possui temperatura de fusão entre 173–178 °C, temperatura de transição vítrea entre 60–65 °C e cristalinidade em torno de 37%, densidade 1,24g/cm³ e limite de escoamento 24MPa.^{15 16}

A argila utilizada como carga nanométrica foi uma esmectita brasileira de cor vermelha, procedente de mina localizada no estado da Bahia. Utilizou-se água destilada em todos os experimentos. Todos os solventes utilizados apresentavam grau P.A. (para análise).



Figura 9 Lote importado de PBSL japonês proveniente da empresa Mitsubishi Chemical Corporation

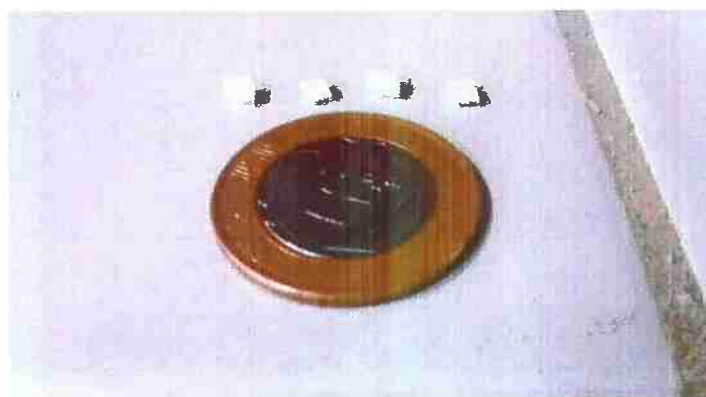


Figura 10 Pellets de PBSL da Mitsubishi Chemical Corporation

3.1.1. Testes de solubilidade

Foram realizados testes de solubilidade para o PBSL usando os solventes tetrahydrofurano, acetato de etila, acetona, ácido acético e clorofórmio. Aproximadamente, 100 mg do polímero foi adicionado a 30 mL de cada solvente. Deixou-se a mistura em repouso durante 24 horas. Conforme mostrado na Figura 12, o polímero apresentou boa solubilidade em clorofórmio, portanto, esse foi o solvente escolhido para ser usado neste trabalho.

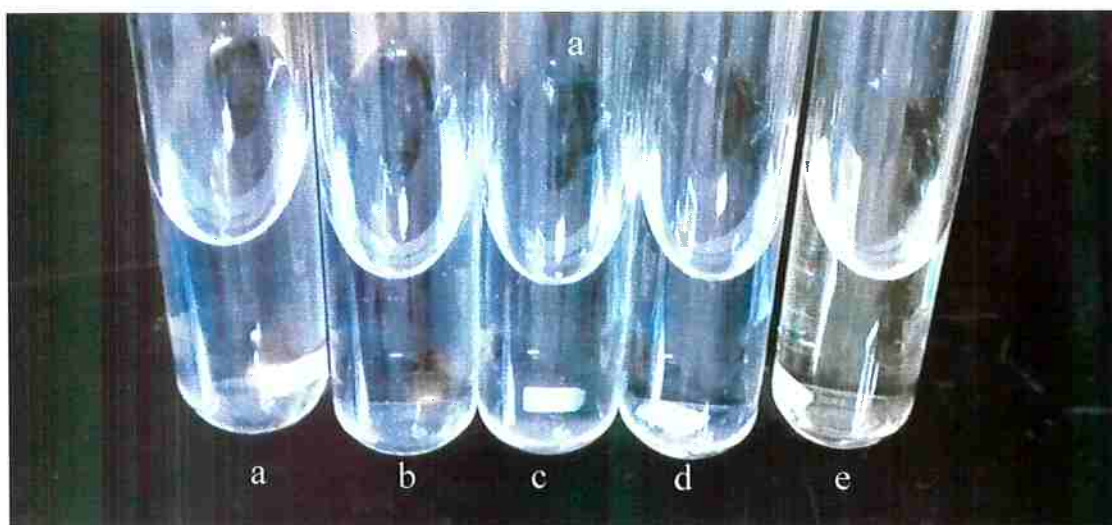


Figura 11. Teste de solubilidade para PBSL nos solventes: a) ácido acético, b) clorofórmio, c) acetona, d) acetato de etila, e) tetrahydrofurano.

3.2. Métodos

3.2.1. Obtenção do nanocompósito

2,5 g de PBSL foram adicionados a um béquer contendo 50 mL de clorofórmio. A mistura foi colocada sob agitação magnética (500 rpm), a temperatura ambiente, por aproximadamente 30 minutos, ou até dissolução total do PBSL. 0,4 g da argila foi adicionado a 50 mL de clorofórmio e a dispersão foi colocada sob agitação magnética (500 rpm) durante aproximadamente 60 minutos. A seguir, a solução do PBSL foi vertida sob a

dispersão da argila, sob agitação magnética, durante três horas. Após o tempo de agitação, obteve-se uma solução de nanocompósito que foi deixada em repouso durante 20 horas. Após o tempo de repouso, transferiu-se 10 mL da solução de nanocompósito para uma placa de petri (P6) e 10 mL da solução de PBSL em clorofórmio também foram transferidos para outra placa de petri (P6), em seguida, as amostras foram deixadas em repouso por 20 horas. Após as 20 horas, ocorreu a evaporação do solvente observou-se a formação de filmes nas duas placas, conforme mostrado nas Figuras 13 e 14. Os filmes obtidos, PBSL e nanocompósito foram caracterizados.



Figura 12 Filme de PBSL formado na placa de petri após evaporação de clorofórmio



Figura 13 Filme de nanocompósito (PBSL e Montmorilonita) formado na placa de petri após evaporação de clorofórmio

3.2.2 Obtenção de microcápsulas

O método utilizado para obtenção de microcápsulas foi através de emulsão e difusão do solvente. O nanocompósito obtido no processo anterior, após as 24h em repouso, foi adicionado por meio de gotejamento a 200 mL de uma solução 1% poli(vinil álcool) (PVA) em agitação mecânica (*ca.* 1500 rpm), conforme mostrado na Figura 15. Após a adição o sistema foi deixado em repouso para deposição total das microcápsulas e formação de um sobrenadante contendo água, PBSL e clorofórmio. A seguir, retirou-se o sobrenadante e as microcápsulas foram lavadas com 300 mL água destilada. Esse processo de lavagem foi repetido três vezes.



Figura 14 Microcápsulas em suspensão durante a agitação mecânica do PVB solubilizado.

3.2.3 Microscopia ótica

Utilizou-se a técnica de microscopia ótica para ter acesso a forma das microcápsulas, através de um estereomicroscópio marca Zeiss, modelo Stemi 2000C.

3.2.4 Difrátogramas de raios-X (DRX)

Os difratogramas de raios-X foram obtidos utilizando um difratômetro Philips X'Pert PMD, com radiação $\text{CuK}\alpha$, operando em 40kV e 20mA com escaneamento 2θ a uma taxa de $0,1^\circ/\text{s}$.

3.2.5 Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A técnica de microscopia eletrônica de varredura foi utilizada para acessar estrutura e morfologia das amostras de PBSL, PBSL/argila, e argila, através de um microscópio Inspect F50. Antes da microscopia propriamente dita, cada amostra foi colocada sobre um porta amostra condutor e recoberta com uma fina camada de ouro.

4. RESULTADOS

A análise por microscopia ótica mostrou que as microscápsulas obtidas apresentavam forma esférica e tamanhos variados (Figura 16).



Figura 15 Microscopia ótica de microcápsulas de nanocompósito (PBSL+VMF2)

A análise dos filmes obtidos por microscopia eletrônica de varredura mostra que o filme de PBSL apresenta buracos, atribuídos à evaporação do solvente (Figuras 17 e 18). Porém, para o sistema PBSL/VMF2 observa-se uma morfologia diferente, o filme apresenta uma superfície agranulada e sinterizada com cavidades mais discretas, como pode ser observado nas Figuras 19 e 20, indicando que a matriz PBSL foi reforçada pela adição da argila VMF2.



Figura 16 Microscopia eletrônica de varredura de filme de PBSL

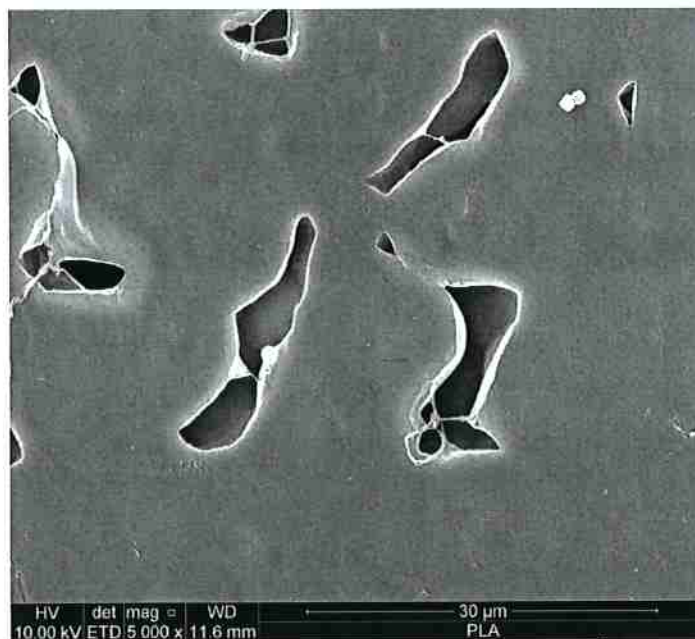


Figura 17 Microscopia eletrônica de varredura de filme de PBSL. É possível notar orifícios.

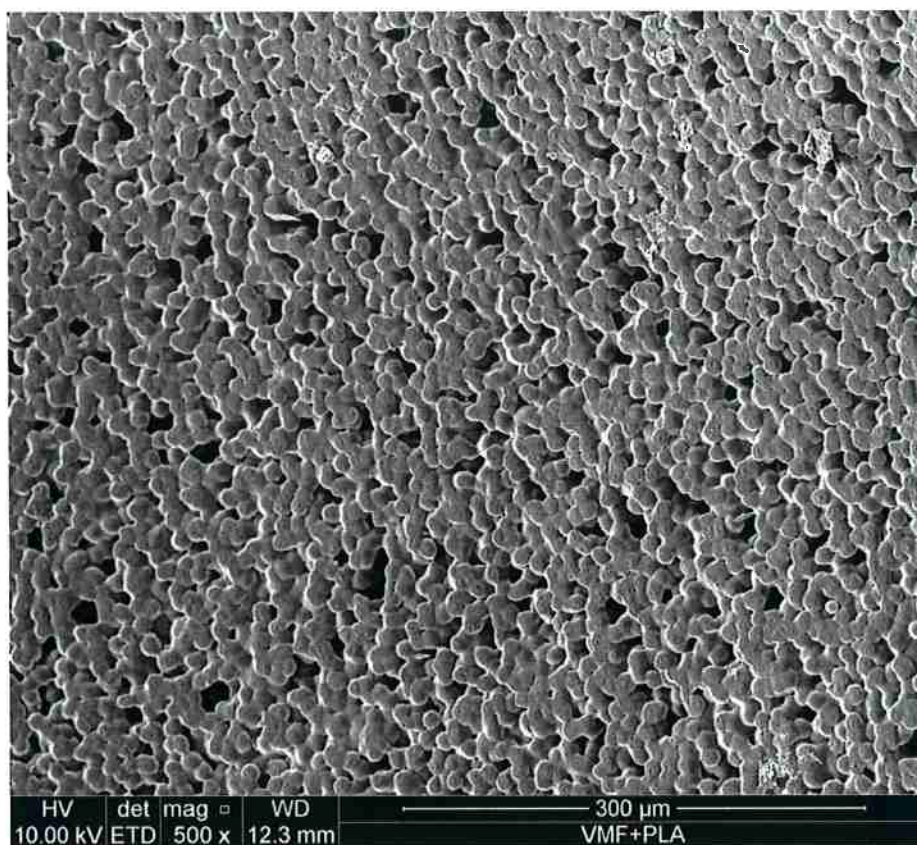


Figura 18 Microscopia eletrônica de varredura do filme de nanocompósito (PBSL+VMF2)

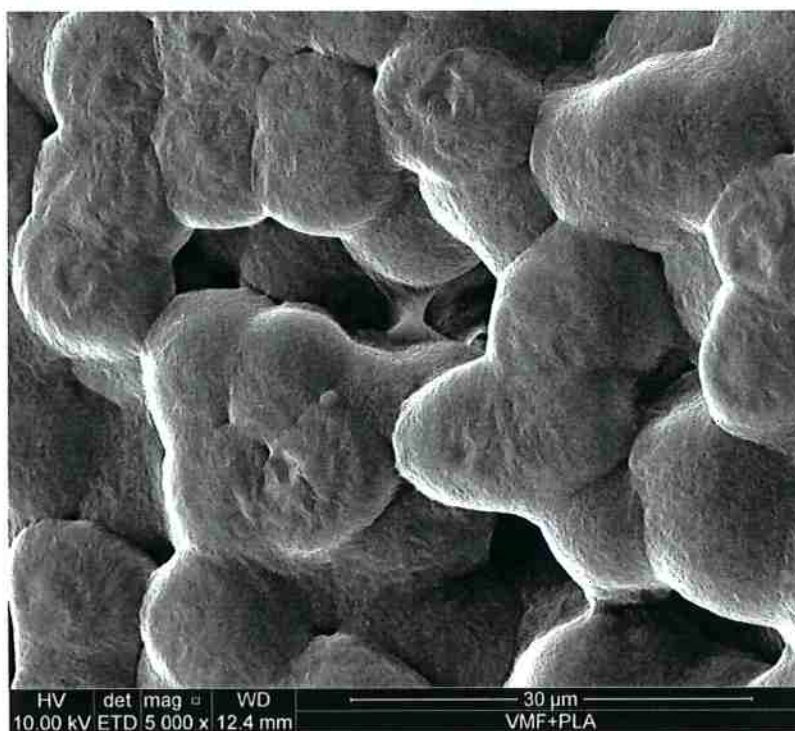


Figura 19 Microscopia eletrônica do filme de nanocompósito (PBSL+VMF2)



Figura 20 Microscopia eletrônica de varredura das microcápsulas de nanocompósito (PBSL+VMF2)

As microcápsulas obtidas (Figuras 21 e 22), quando analisadas por MEV confirmam o observado por microscopia ótica, ou seja, obtenção de microcápsulas com formas esféricas homogêneas e com tamanhos variados entre 50-150 µm. A análise por MEV também mostrou resíduos de nanocompósitos que não formaram microcápsulas, o que pode ser atribuído a microcápsulas danificadas devido ao processo de secagem utilizado, evaporação em placa de Petri. É possível que outros processos de secagem, como liofilização, por exemplo, venham a ser mais efetivos, inclusive contribuindo para uma superfície mais homogênea, eliminando os pequenos furos superficiais observados em sua superfície.

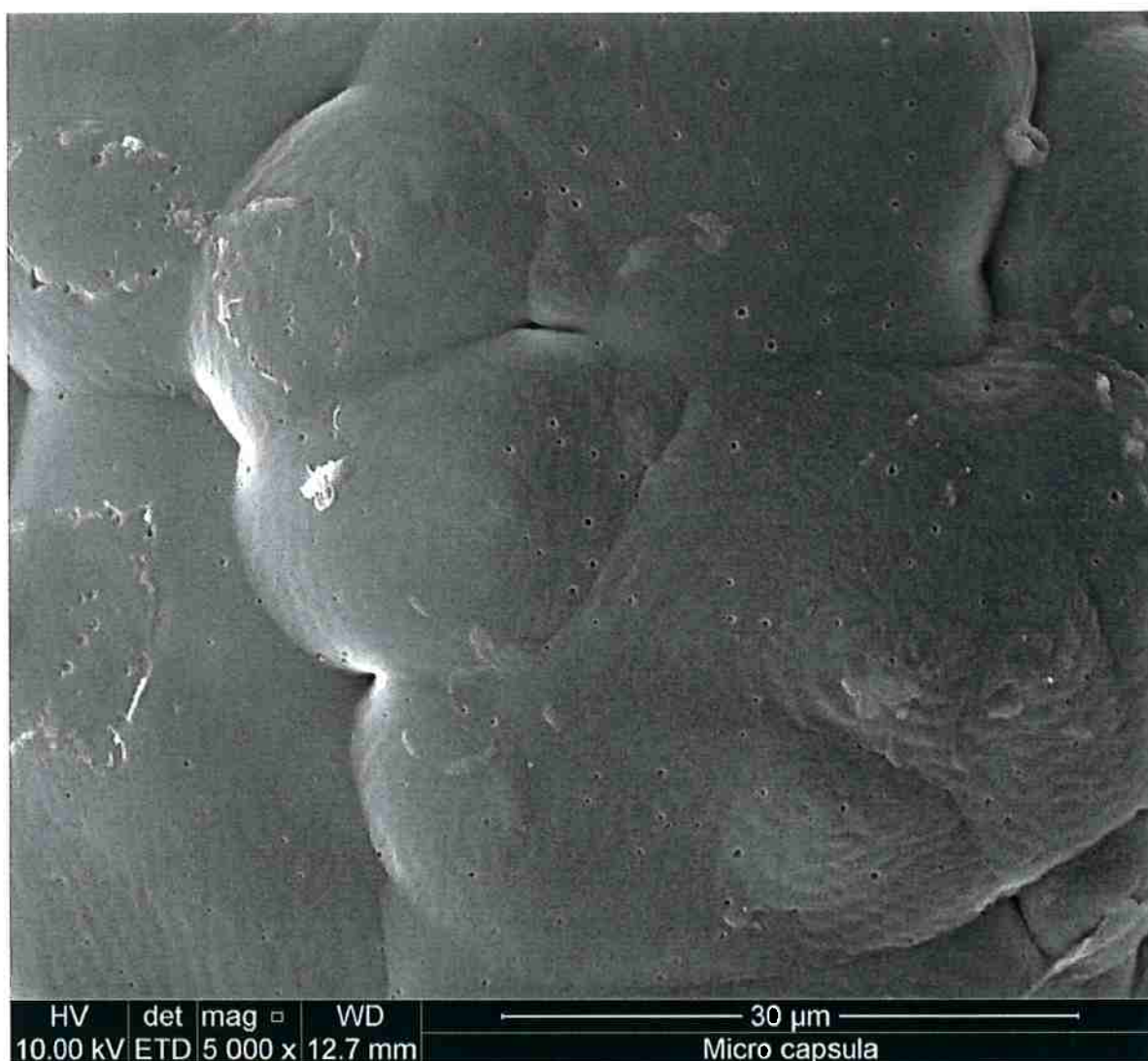


Figura 21 Microscopia eletrônica de varredura da superfície de uma microcápsula. É possível notar um padrão tipo “fendas” e “morros” na textura e orifícios discretos(<1 μm).

Dada as morfologias apresentadas pelos filmes de PBSL puro e de compósito, foi realizada uma microscopia eletrônica de fratura sob nitrogênio líquido a fim de aumentar o entendimento do efeito da argila sobre o PBSL em forma de compósito e seu efeito sobre as microcápsulas que formou (Figuras 22 e 23).

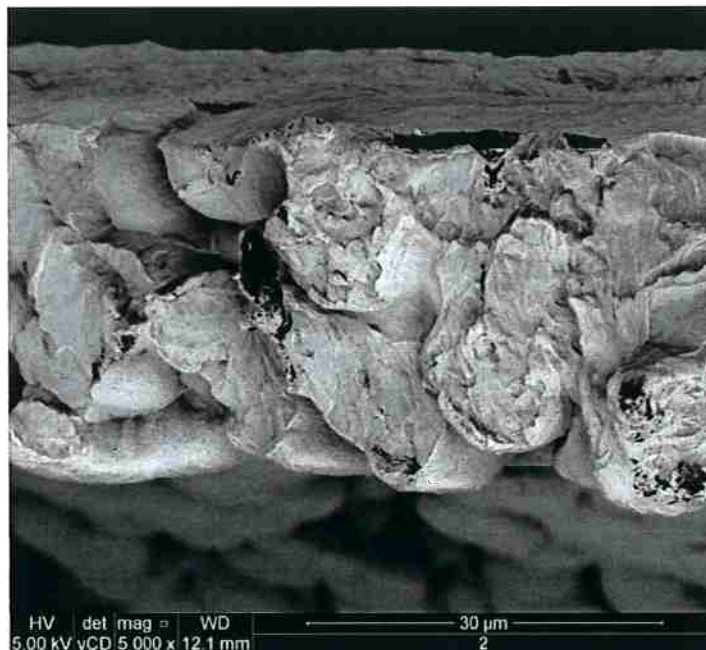


Figura 22 Fratura sob nitrogênio líquido do filme de PBSL puro.

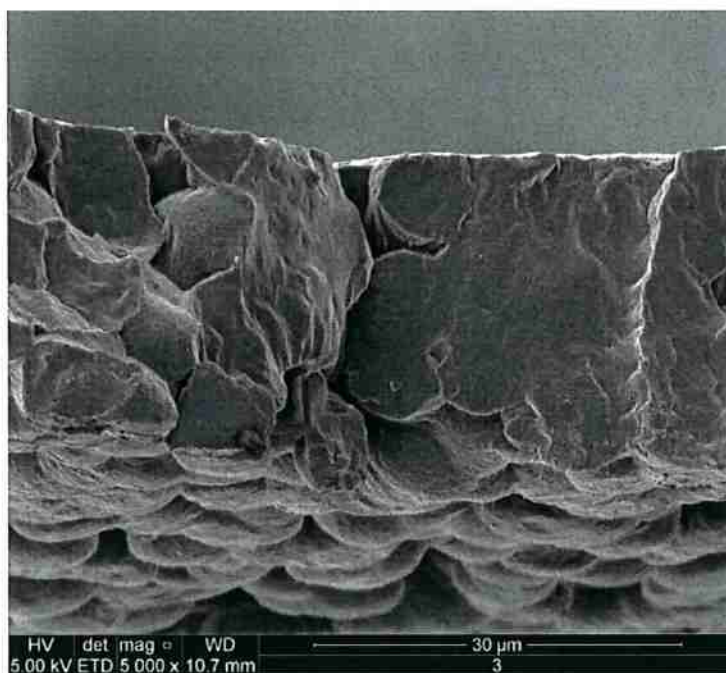


Figura 23 Fratura sob nitrogênio líquido do filme comósito PBSL/VMF2.

Resultados dos difratogramas de raios-X para o biopolímero PBSL e para o filme nanocompósito PBSL/VMF2 são mostrados na Figura 24, enquanto o difratograma da argila esmectita é mostrado na Figura 25.

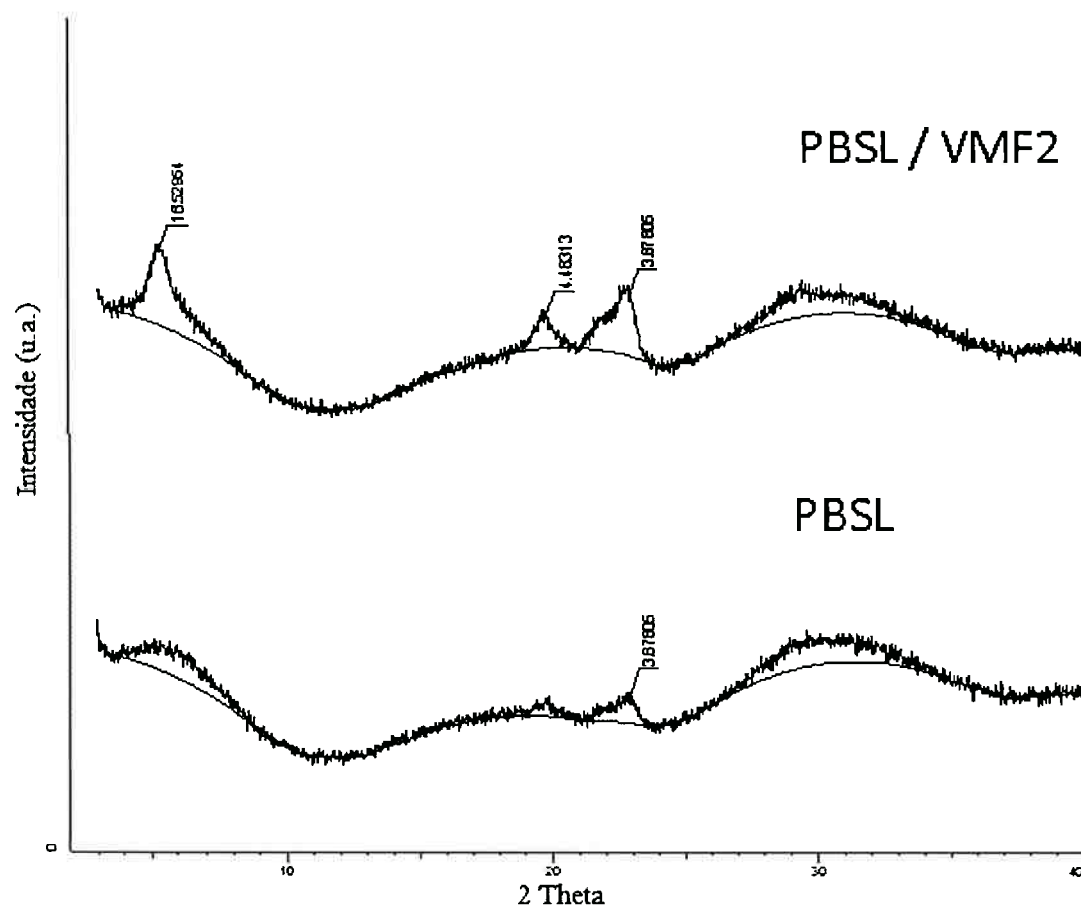


Figura 24 Difratomogramas dos filmes PBSL e PBSL+VMF2.

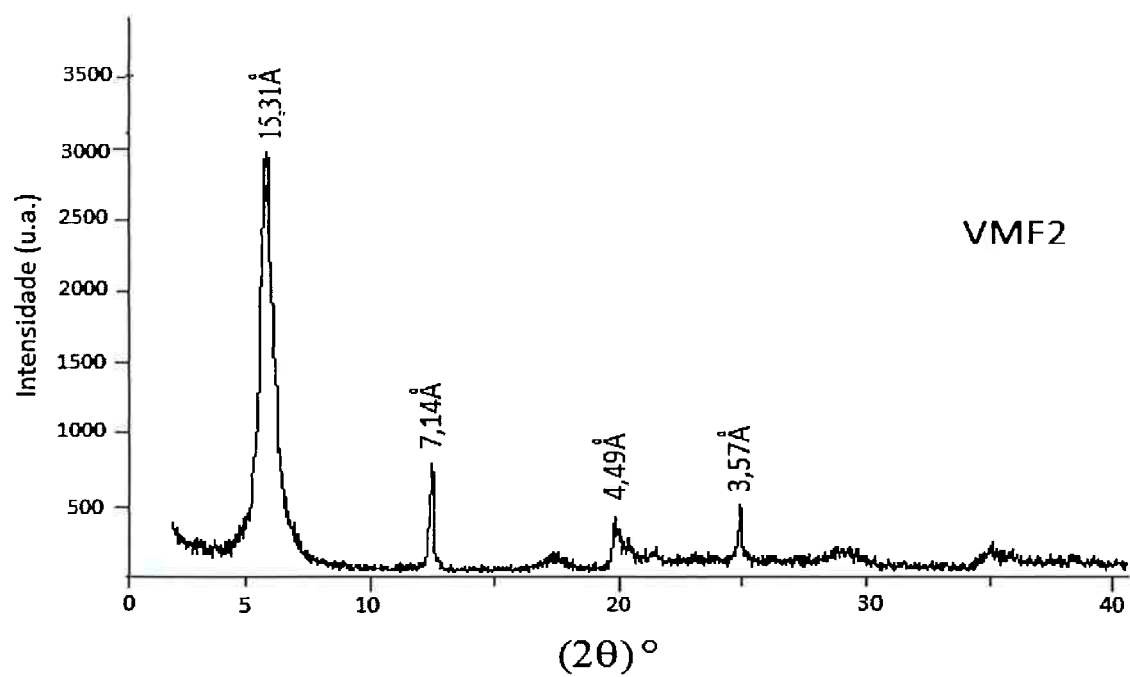


Figura 25 Difratomograma da argila VMF2.

A argila VMF2 apresentou pico d_{001} em torno de 15,3 Å correspondente ao argilomineral esmectítico e pico d_{001} a 7,1 Å correspondente a argilomineral caulinítico. O filme de PBSL apresentou pico amplo entre 4 – 7° (2 θ). O filme de PBSL com VMF2 apresentou pico d_{001} a 16,5 Å.

5. DISCUSSÃO

Como se pode observar na Figura 16, sob a microscopia ótica aparentemente, partículas de forma esférica foram satisfatoriamente obtidas, indicando o sucesso do processo.

As microscopias eletrônicas de varredura referente às Figuras 17 a 20 comprovam a formação de dois tipos de filmes poliméricos diferentes. O primeiro, de aparência mais lisa, refere-se ao filme de PBSL puro, essa amostra de PBSL foi retirada da mesma solução que daria origem ao compósito. O segundo filme, de aparência porosa e irregular, refere-se ao filme do compósito VMF2 + PBSL, indicando que houve uma diferença na estrutura e a esfoliação do VMF2 pelo polímero gerou um novo material.

O MEV de maior aproximação do PBSL puro (Figura 18) facilita a visualização das manchas presentes na Figura 17, deixando claro a presença de rasgos no filme. Vale salientar que o filme não foi submetido a nenhum esforço mecânico de tração, isso sugere que durante sua formação ou secagem houve tensões residuais as quais o material não resistiu. O fato da ocorrência desses orifícios ser homogênea na extensão do material sugere que a sua causa é um fator intrínseco ao material e não fatores externos.

O MEV do compósito gerou uma estrutura curiosa (Figura 19), em forma de esferas empescoçadas difere-se do PBSL ausente de VMF2. Ainda assim, no lugar de rasgos, apresenta poros.

As esferas produzidas pelo processo de encapsulamento do compósito (Figura 21) apresentam uma superfície similar ao filme compósito, com uma topografia irregular semelhante ao filme da Figura 19 e com presença de poros.

Para maior entendimento do efeito do compósito nas microcápsulas, as fraturas sob nitrogênio líquido (Figuras 22 e 23) proporcionam a visualização de

um material menos poroso e de fratura uniforme para o compósito, indicando melhora nas propriedades mecânicas.

As curvas de DRX são mostradas na Figura 24 para os filmes PBSL e PBSL/VMF2, e na Figura 25 para a argila VMF2.

A análise dos difratogramas indica que o filme PBSL apresenta para o filme PBSL indica que esse material apresenta natureza basicamente amorfa, pois não se observam picos de difração, enquanto o filme PBSL/VMF2 apresenta natureza mais cristalina exibindo um pico em 16,53 Å, o qual foi atribuído à argila esmectita,.

Comparando os difratogramas do nanocompósito PBSL/VMF2 e da argila VMF2 observa-se que o pico atribuído à esmectita em $d(001)=15,31$ Å aparece deslocado no difratograma do nanocompósito, em 16,53 Å, indicando intercalação do polímero na argila. Por outro lado o pico atribuído ao caulim, em 7,14 Å, no difratograma de VMF2, não foi observado no difratograma do nanocompósito, o que indica uma provável esfoliação do caulim.

6. CONCLUSÃO

Usando-se como matriz polimérica o biopolímero PBSL e como carga uma argila esmectítica brasileira, obteve-se o sistema nanocompósito PBSL/VMF2.

O sistema mostrou-se adequado para a produção de microcápsulas, as quais foram obtidas, neste trabalho, com diâmetros entre 50-150 μm .

As análises realizadas através de DRX e MEV mostraram diferenças importantes entre as o PBSL e a argila quando comparados ao sistema nanocompósito. Segundo Silva-Valenzuela et al. (2012), a argila esmectita utilizada é constituída pelos argilominerais montmorilonita e caulim. Para o nanocompósito PBSL/VMF2, os difratogramas indicam que tanto a montmorilonita com caulim participam do sistema nanocompósito, estando o caulim na forma esfoliada e a montmorilonita na forma intercalada. Esta hipótese é apresentada devido ao pico do caulim não ser observado no difratograma do nanocompósito, enquanto o pico da montmorilonita foi observado de forma bem menos intensa, fato nunca antes, do nosso conhecimento, descrito na literatura.

Estudos posteriores devem ser realizados para confirmar essa hipótese e aperfeiçoar o método de obtenção das microcápsulas, principalmente no que se refere à etapa de evaporação tanto do filme como das cápsulas, no sentido de se observar uma superfície lisa e homogênea através do MEV.

Este trabalho conclui que microcápsulas de um polímero de produção ecologicamente sustentável como PBSL são possíveis de ser obtidas, resta aperfeiçoar o meio de produção, otimizando alguns parâmetros de engenharia. Outro ponto importante a se aprofundar é encontrar um solvente verde para o PBSL, o que pode ser importante para a produção das cápsulas e compatível com o caráter biodegradável dessa matriz.

De acordo com os resultados descritos, as microcápsulas obtidas apresentam grande potencial para uso como sistemas de liberação controlada (delivery systems).

Referências

- ¹ João M. L. Meira, "Argilas: O que são, suas propriedades e classificação", (2001)
- ² L. B. de Paiva et. al Argilas organofílicas: características, metodologias de preparação, compostos de intercalação e técnicas de caracterização, (2008)
- ³ Vandiver et al., The Origins of Ceramic Technology at Dolni Vestonice, (1989)
- ⁴ Ruth Amiran, Ancient Pottery of the Holy Land, (1970)
- ⁵ Ten Feizi et al., Oligosaccharide microarrays to decipher the glyco code. *Nature Reviews Molecular Cell Biology*, p.582–588, (2004)
- ⁶ www.mundovestibular.com.br , (Acesso 05/2015)
- ⁷ Danilo Justino Carastan, Obtenção e Caracterização de nanocompósitos de Polímeros Estirênicos, (2007)
- ⁸ Renê A. de Paz et al., Nanocompósitos de poliamida 6/Argila organofílica: efeito do peso molecular da matriz na estrutura e propriedades mecânicas e termomecânicas, (2008)
- ⁹ Marangon, Compósitos de PLA/Caulinita e PLA/Caulinita funcionalizada, (2008)
- ¹⁰ Pinto Reis et al, Nanoencapsulation I. Methods for preparation of drug-loaded polymeric nanoparticles, (2005)
- ¹¹ Markus Anderson Trojer et al., Physical Chemistry Chemical Physics - Encapsulation of actives for sustained release, p15, (2013)
- ¹² Schmaltz et al., Nanocápsulas como uma Tnedência Promissora na Área Cosmética: A imanesa Potencialidade Deste Pequeno Grande Recurso
- ¹³ Vauthier et al. , Methods for the Preparation and Manufacture of Polymeric Nanoparticles, (2008)
- ¹⁵ Södergård, Anders; Mikael Stolt , "Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition". *Progress in Polymer Science* 27 (6): 1123–1163, (2002)
- ¹⁶ Middleton, John C.; Arthur J. Tipton, "Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices". *Biomaterial* 21 (23): 2335–2346, (2000).

¹⁷Silva-Valenzuela, M.G., Carvalho, F.M.S., Sayeg, I.J., Sant'Anna, L.G. & Valenzuela-Díaz, F.R. (2012) Purification and characterization of a natural brazilian clay blend. *Materials Science Forum*, **727-728**, 1439-1443.