

UNIVERSIDADE DE SÃO PAULO
ESCOLA POLITÉCNICA

MARINA TAJIRI MARQUES

ELETROFIAÇÃO DE COPOLÍMERO
ANFÍFÍLICO

São Paulo
2013

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

MARINA TAJIRI MARQUES

Eletrofiação de copolímero anfifílico

**Trabalho de Formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo.**

**Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais**

Orientador: Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui

**São Paulo
2013**

AGRADECIMENTOS

A Prof^a. Dr^a. Wang Shu Hui pela ajuda e orientação neste trabalho.

A Prof^a Dr^a. Ticiane Sanches Valera e aos alunos de pós-graduação Pedro e Camila por auxiliar no uso do viscosímetro.

A aluna de engenharia de materiais Marcele Herescu pela doação do copolímero.

Ao técnico do laboratório de micrografia, Rafael Maia, pela ajuda no manuseio do microscópio óptico.

Ao técnico Veríssimo pela ajuda com a realização das micrografias eletrônicas de varredura.

Aos meus pais pelo apoio e incentivo nesses anos de vida.

Ao meu namorado, Robin Chigami, pela ajuda nesses últimos anos tão difíceis.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Evolução do número de patentes e publicações. [8].....	11
Figura 2 - Equipamento básico do processo de eletrofiação. [11]	12
Figura 3 - Influência da viscosidade na morfologia de mantas obtidas por eletrofiação. [9]	14
Figura 4 - Patentes norte-americanas de produtos obtidos por eletrofiação. [9]	17
Figura 5 - Nichos de aplicação tecnológica da eletrofiação. [9]	17
Figura 6 - Demonstração de curativo a base de membrana formada por nanofibras. [9].....	19
Figura 7 - Demonstração do aumento da eficiência do filtro decorrente da diminuição do diâmetro das fibras. [9].....	20
Figura 8 - Filtração seguida de precipitação da solução de PHB e clorofórmio [25]	23
Figura 9 - Filtração à vácuo da solução PHB, clorofórmio e metanol [25].....	23
Figura 10 - Glove Box onde foi realizada a mistura dos polímeros [26]	24
Figura 11 - Extrusora utilizada para a reação entre os polímeros	24
Figura 12 - Filtração do copolímero na etapa de purificação.....	25
Figura 13 - Secagem a vácuo do copolímero em temperatura ambiente.....	25
Figura 14 – Sistema de eletrofiação utilizado neste estudo	27
Figura 15 - Preparação das amostras	29
Figura 16 – Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG a 10%.....	29
Figura 17 - Comparação das viscosidades de soluções com diferentes concentrações.....	30
Figura 18 - Comparação das viscosidades de soluções PEO-200K, PEO-400K e PEO-4M nas mesmas concentrações.	31
Figura 19 - Micrografia obtida por MO da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 200x.	32
Figura 20 - Micrografia obtida por MO da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 500x	32
Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 500x.....	33
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 5000x	33
Figura 23 - Micrografia obtida por MO da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 200x.	34
Figura 24 - Micrografia obtida por MEV da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 500x.	34
Figura 25 - Micrografia obtida por MEV da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 5000x.	35
Figura 26 - Micrografia obtida por MO da terceira solução (PEO-200K a 10%) eletrofiada com aumento de 500x.	36
Figura 27 - Micrografia obtida por MEV manta 3 com aumento de 500x	36
Figura 28 - Micrografia obtida por MEV da manta 3 com aumento de 5000x ..	36
Figura 29 - Micrografia obtida por MO da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 200x	37
Figura 30 - Micrografia obtida por MEV da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 500x	38
Figura 31 - Micrografia obtida por MEV da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 5000x	38
Figura 32 - Micrografia obtida por MO da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-	

400K a 1%) com aumento de 200x	39
Figura 33 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) com aumento de 500x	39
Figura 34 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) com aumento de 5000x	40
Figura 35 - Micrografia obtida por MEV da manta 6 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 200x.....	40
Figura 36 - Micrografia obtida por MEV da manta 6 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 500x.....	41
Figura 37 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 5000x.....	41
Figura 38 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG a 9,9% + PEO-200K a 1,0%	46
Figura 39 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,5% + PEO-200K a 4,9%	46
Figura 40 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,9% + PEO-400K a 1,0%	47
Figura 41 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,9% + PEO-4M a 1,0%.....	47

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composição das soluções utilizadas neste estudo.	26
Tabela 2 – Concentrações das soluções preparadas para a eletrofiação	26
Tabela 3 – Composição e viscosidades das soluções medidas a 23°C	30

SÍMBOLOS

PHB = poli(3-hidroxibutirato)

PEG = Polietileno glicol

PEO = Poli(óxido de etileno)

PLA = Polilactato

PCL = Policaprolactona

PVA = Poliacetato de vinila

PVDF = Polifluoreto de vinilideno

PDLA = Poli(D-ácido láctico)

cP = centipoise

K = Mil

M = Milhões

cm = centímetro

kV = quilovolt

ml = mililitro

h = hora

MO = Microscópio óptico

MEV = Microscópio eletrônico de varredura

ns = nanosegundo

µm = micrometro

g = gramas

RESUMO

A eletrofiação é uma técnica versátil para produção de fibras nanométricas a partir de soluções poliméricas ou polímeros fundidos. Devido ao grande interesse por nanotecnologia, esta técnica, conhecida desde a década de 30, vem ganhando interesse científico e tecnológico. Durante os últimos anos, vários polímeros foram eletrofiados com sucesso para aplicação em diversas áreas. Neste trabalho, foram preparadas soluções em clorofórmio com diferentes concentrações, contendo um copolímero anfifílico, poli(3-hidroxibutirato)-*b*-polietileno glicol (PHB-PEG) e um polímero hidrofílico, PEO com diferentes massas molares, que foi utilizado para aumentar a viscosidade da solução. Para cada solução preparada, efetuou-se o processo de eletrofiação, e a morfologia das membranas obtidas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados obtidos mostraram que a viscosidade é um fator que influencia fortemente na formação das fibras. As membranas produzidas por soluções com baixa viscosidade (abaixo de 26,5 cP) não apresentaram formação de fibras, houve apenas formação de aglomerados esféricos; a eletrofiação da solução com viscosidade mais alta (176 cP) resultou na formação de fibras, porém com grande quantidade de defeitos, conhecidos como gotas (*beads*); e finalmente, para os parâmetros utilizados neste estudo (fluxo de 0,7 ml/h, tensão de 15kV e distância de trabalho de 15 cm), a viscosidade ideal para obtenção de fibras homogêneas é de, aproximadamente, 122 cP.

ABSTRACT

The electrospinning is a versatile technique for the production of nanoscale fibers from polymer solutions or polymer melts. Due to the great interest in nanotechnology, this technique, known since the 30s, has gained scientific and technological interest. During recent years, several polymers were successfully electrospun for application in various fields. In this study, solutions were prepared with different chloroform concentrations, containing an amphiphilic copolymer, poly (3-hydroxybutyrate)-b-polyethylene glycol (PEG-PHB), and a hydrophilic polymer, PEO with different molecular weight, which has been used to increase the solution viscosity. For each prepared solution, the electrospinning process were performed, and the morphology of the membranes were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that the viscosity is a factor that strongly influences the formation of the fibers. The membranes produced by solutions with low viscosity (less than 26.5 cP) showed no fiber formation, there was only spherical agglomerates formation; the electrospinning solution with higher viscosity (176 cP) resulted in the formation of fibers, but with great number of defects known as beads; and finally to the parameters used in this study (flow rate 0.7 ml / h, voltage 15kV and working distance of 15 cm), the optimum viscosity for obtaining homogeneous fiber is approximately 122 cP.

CONTEÚDO

1. Introdução	11
2. Revisão Bibliográfica	12
2.1 Eletrofiação	12
2.1.1 Princípios básicos	12
2.1.2 Parâmetros do processo	13
2.1.2.1 Propriedades da solução	13
2.1.2.1.1 Viscosidade	13
2.1.2.1.2 Condutividade	14
2.1.2.1.3 Tensão Superficial	14
2.1.2.2 Variáveis controláveis	15
2.1.2.2.1 Distância entre a ponta da agulha e o coletor	15
2.1.2.2.2 Tensão aplicada	15
2.1.2.2.3 Fluxo da solução	16
2.1.2.2.4 Material e geometria do coletor	16
2.1.2.3 Fatores ambientais	16
2.1.2.3.1 Temperatura	16
2.1.2.3.2 Umidade do ar	16
2.1.2.4 Aplicação	17
2.1.2.4.1 Biomedicina	17
2.1.2.4.1.1 Sistemas de liberação de droga (drug delivery systems)	18
2.1.2.4.1.2 Curativo	18
2.1.2.4.2 Materiais de eletrodo	19
2.1.2.4.3 Filtros	19
2.1.2.4.4 Matrizes para enzimas (<i>supports for enzymes</i>)	20
2.2 Polímeros	20
3. Objetivos	21
4. Materiais e Métodos	22
4.1 Preparação do copolímero [25]	22
4.2 Purificação do copolímero	24
4.3 Preparação das soluções	25
4.4 Medida da viscosidade	27
4.5 Eletrofiação	27
4.5.1 Aparelhos utilizados	27
4.5.2 Parâmetros do processo	28
4.6 Microscópio Óptico	28
4.7 Microscópio eletrônico de varredura	28
5. Resultados e discussão	29
5.1 Análise das microscopias	31
6. Conclusões	42
7. Referências	43
ANEXO	46

1. Introdução

A eletrofiação é uma técnica simples (em relação aos equipamentos utilizados) e versátil para fabricação de nanofibras a partir de polímeros fundidos ou soluções poliméricas. Apesar dos equipamentos serem simples, os parâmetros envolvidos (que serão discutidos posteriormente) tornam essa técnica mais complexa. Esses parâmetros influenciam diretamente nas propriedades das fibras, melhor dizendo, nanofibras. [1-4].

Processos que utilizam forças eletrotáticas são conhecidos a mais de 100 anos [5], mas foi em 1934 que apareceu a primeira patente, criada por Formhals [4-8], que descrevia o processo de eletrofiação, que recebeu esse nome, recentemente, no final do século 20 [9].

Esta técnica ganhou um grande interesse científico e tecnológico nos últimos anos, devido ao aumento do interesse em materiais em escala nanométricas e devido a inúmeras aplicações, como filtros, baterias de lítio, membranas semipermeáveis, revestimento de pele humana, aplicações farmacêuticas (fármacos, drogas), entre outras [3,10,11]. Este crescimento interesse nesta técnica pode ser vista pelo número de publicações e patentes criadas nos últimos anos, demonstrada na Figura 1.

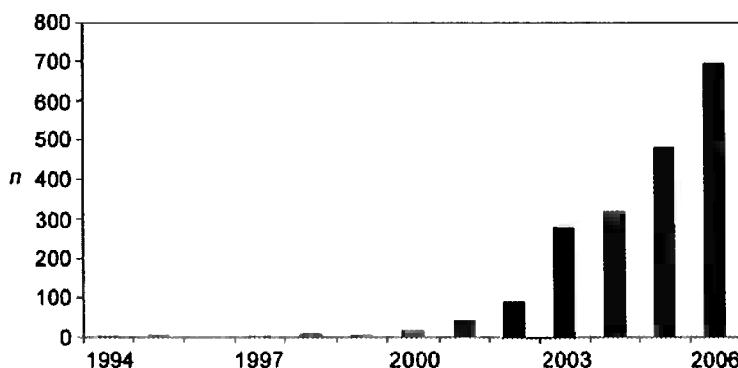


Figura 1 - Evolução do número de patentes e publicações. [8]

No entanto, a eletrofiação é um processo com baixa produtividade, pois, para obter fibras nanométricas, o fluxo de saída da solução deve ser muito lento, normalmente abaixo de 1 mL/h [4]. Diversos grupos de pesquisa vêm desenvolvendo modificações no sistema para aumentar a produtividade das nanofibras. Um dos primeiros arranjos foi criado por Chu e seus colegas [4], que era constituído por diversas agulhas, que além de aumentar a

produtividade possibilita a formação de mantas com fibras de vários materiais diferentes.

2. Revisão Bibliográfica

2.1 Eletrofiação

2.1.1 Princípios básicos

O processo de eletrofiação consiste na aplicação de um campo elétrico entre a ponta da seringa e o coletor. Quando este campo elétrico atingir um valor crítico uma gota é formada, e com o aumento da tensão aplicada esta gota se alonga, formando um cone, conhecido como cone de Taylor. Assim que as forças eletrostáticas ultrapassarem a tensão superficial da solução, um jato estável é formado e ejetado. No percurso entre a agulha e o coletor há o estiramento da solução simultaneamente com a evaporação do solvente, ou seja, é nesta região que as fibras se formam. [1,4,6,12-14]

Os equipamentos básicos utilizados na eletrofiação são uma bomba de seringa, uma agulha de pequeno diâmetro e uma fonte de alta tensão e um coletor (Figura 2).

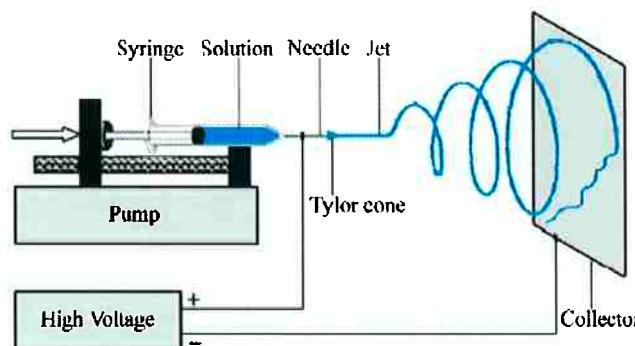


Figura 2 - Equipamento básico do processo de eletrofiação. [11]

A solução polimérica ou o polímero fundido é colocado na seringa e uma alta tensão é aplicada para que o líquido contido na seringa, agora eletricamente carregado, seja ejetado e coletado, formando uma rede interligada de pequenas fibras (fibras longas com diâmetro nanométrico). As fibras são formadas devido ao violento estiramento sofrido pela solução e pela

evaporação do solvente da mesma.

Recentemente, Rutledge e seus colaboradores [10] usaram câmeras de alta velocidade e captaram imagens com intervalos de até 18 ns, demonstrando que o jato que espalha e aparenta dar origem a outros menores na verdade é um único jato que rapidamente ricocheteia. O jato, ao viajar por um curto intervalo de distância sob a ação de elevados campos elétrica, torna-se instável, ricocheteando a alta frequência, sofrendo deformações e estiramentos.

2.1.2 Parâmetros do processo

Como dito anteriormente, o processo de eletrofiação pode ser complexo devido ao grande número de parâmetros que influenciam diretamente ou indiretamente nas propriedades das fibras.

Doshi e Reneker [15] classificaram os parâmetros em propriedades da solução, variáveis controláveis e fatores ambientais. Entretanto, é difícil analisar os parâmetros do processo de forma isolada, pois alguns destes estão relacionados entre si. Por exemplo, mudando a concentração da solução, a tensão superficial desta também sofrerá alteração, e o aumento da temperatura pode levar a diminuição da viscosidade da solução. [10]

2.1.2.1 Propriedades da solução

As propriedades da solução como viscosidade (concentração), condutividade elétrica, tensão superficial, massa molar, influenciam diretamente na morfologia e na geometria das nanofibras.

2.1.2.1.1 Viscosidade

A viscosidade é um dos fatores mais importante para o controle do tamanho e morfologia das fibras nanométricas.[10,16] Para a obtenção de micro/nanofibras uniformes e sem gotas, é necessário que haja um grau de emaranhamento das cadeias polimérica. Em geral, com o aumento da concentração, a viscosidade também aumenta pois a chance de ocorrer entrelaçamento entre as cadeias poliméricas é maior.[2,4,5,10]

Soluções com viscosidade baixa apresentam baixo grau de

entrelaçamento das cadeias polímericas. Isso pode ocasionar instabilidade no jato e promover a formação de gotas micrométricas, que é uma característica do *eletrospray*.[1,2,4]

Aumentando-se a concentração da solução e, consequentemente, a sua viscosidade, mantendo os outros parâmetros fixo, há uma tendência de aumento do diâmetro das fibras. [1,2,5,9,12] Demir et al descobriram que o diâmetro da fibra é proporcional ao cubo da concentração da solução.[9]

Além de influenciar no diâmetro das fibras, a viscosidade também impacta na formação de gotas (beads). Fong [9] identificou que soluções poliméricas com alta viscosidade resultam em menores quantidades de gotas, como mostra a Figura 3.

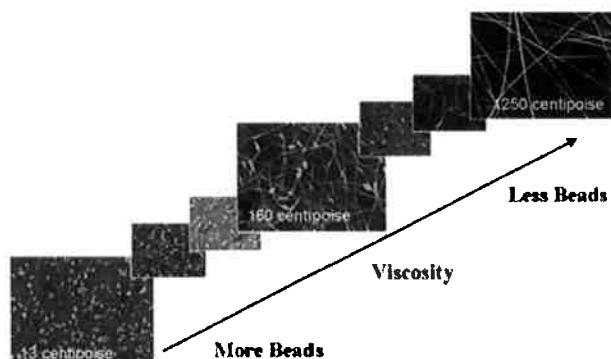


Figura 3 - Influência da viscosidade na morfologia de mantas obtidas por eletrofiação. [9]

2.1.2.1.2 Condutividade

A condutividade também é outro fator importante na eletrofiação. Quando se aumenta a condutividade da solução, há um aumento no transporte de cargas e aplicando-se um campo elétrico estas cargas ganham uma melhor orientação o que permite que as fibras obtidas tenham um menor diâmetro.[2,10]

Uma maneira de aumentar a condutividade da solução é a adição de um sal (aumento de cargas elétricas), outra maneira é adicionando álcool no solvente ou fazer uma blenda com um polímero condutor. [1,2]

2.1.2.1.3 Tensão Superficial

Tensão superficial é uma medida da resistência entre o líquido e um sólido ou gás (neste caso o sólido seria a parede da agulha). Para que o jato de solução se forme é necessário que uma força externa seja aplicada e que

esta seja maior que a tensão superficial da solução.

Se a solução tem uma elevada tensão superficial precisa-se aplicar um campo elétrico maior (aumento da repulsão eletroestática) quando comparada a uma solução com baixa tensão superficial. E alguns pesquisadores [2,9] descreveram que com a diminuição da tensão superficial as chances das gotas surgirem são menores.

2.1.2.2 Variáveis controláveis

Pode-se citar como variáveis controladas a distância entre a ponta da agulha e o coletor, a tensão aplicada, o fluxo da solução, o material e a geometria do coletor.

2.1.2.2.1 Distância entre a ponta da agulha e o coletor

Outro fator que pode influenciar no tamanho e na morfologia das fibras é a distância de trabalho, ou seja, a distância entre a agulha e o coletor. Esta distância deve ter um valor mínimo para permitir a evaporação do solvente e não permitir que as fibras venham a coalescer-se no coletor. [1,5]

Para a maioria das soluções, o aumento da distância de trabalho causa a diminuição do diâmetro das fibras. Porém alguns estudos mostraram que a distância de trabalho não influenciou o tamanho das fibras nem a morfologia de soluções de PVA, quitosana e fluoreto de polivinilideno (PVDF). [10,15] Tanto para distâncias pequenas quanto para distâncias maiores, a formação de gotas é observada. [10]

2.1.2.2.2 Tensão aplicada

Uma das variáveis mais estudadas é a tensão aplicada. Entretanto, este parâmetro traz diferentes resultados para o tamanho (diâmetro) das fibras dependendo do polímero utilizado. Por exemplo, para PVA, PDLA, alta voltagem resulta em fibras com maiores diâmetros, já para o polissulfona-bisfenol A, o tamanho das fibras tende a diminuir com o aumento da voltagem. [10]

2.1.2.2.3 Fluxo da solução

O fluxo de saída da solução influencia o diâmetro das fibras, assim como o aparecimento ou não de poros e o formato destas. [5]

Muitos estudos mostraram que fluxo baixo ocasiona a formação de fibras com menor diâmetro, e fluxo alto resulta em fibras com diâmetros maiores e fibras com gotas, pois não há tempo de todo solvente evaporar até sua chegada ao coletor. [4,5,10]

2.1.2.2.4 Material e geometria do coletor

O coletor deve ser feito com um material condutor, para que as fibras sejam depositadas sobre ele, pois, não sendo o coletor um material condutor, as primeiras fibras formadas exerceriam uma força de repulsão sobre as formadas posteriormente. [1]

Estudos recentes [9,10] mostraram que a geometria cilíndrica do coletor aliada à alta velocidade de rotação do mesmo ajudam na formação de fibras alinhadas.

2.1.2.3 Fatores ambientais

Fatores ambientais como temperatura e umidade do ar podem influenciar a morfologia das fibras formadas.

2.1.2.3.1 Temperatura

O aumento da temperatura causa a diminuição do diâmetro da fibra formada. Isso ocorre, pois o aumento da temperatura ocasiona a diminuição da viscosidade [1] e como explicado anteriormente, soluções com viscosidade mais baixa resulta em fibras mais finas.

2.1.2.3.2 Umidade do ar

Medeiros e colaboradores [2] estudaram a influencia da umidade na morfologia das fibras eletrofiadas. Os autores descobriram que em polímeros hidrofóbicos, a água atua como um não-solvente grudando rapidamente na

superfície do jato, causando a formação de fibras porosas. Esse efeito não é observado em polímeros hidrofílicos, onde a água age como um solvente. Ou seja, a umidade pode ser benéfica ou maléfica dependendo do tipo de polímero utilizado e da morfologia de fibras desejada.

2.1.2 Aplicação

Como dito anteriormente, a eletrofiação é uma técnica simples e poderosa para a produção de micro/nanofibras a partir de diversos materiais. Isto torna esta técnica muito versátil e com uma grande variedade de aplicações, que podem ser vista nas Figuras 4 e 5

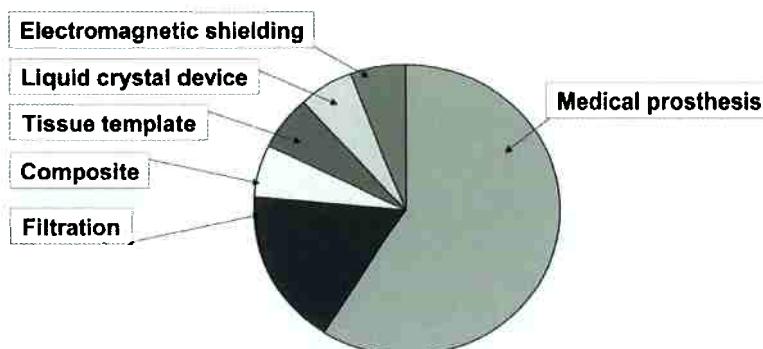


Figura 4 - Patentes norte-americanas de produtos obtidos por eletrofiação. [9]

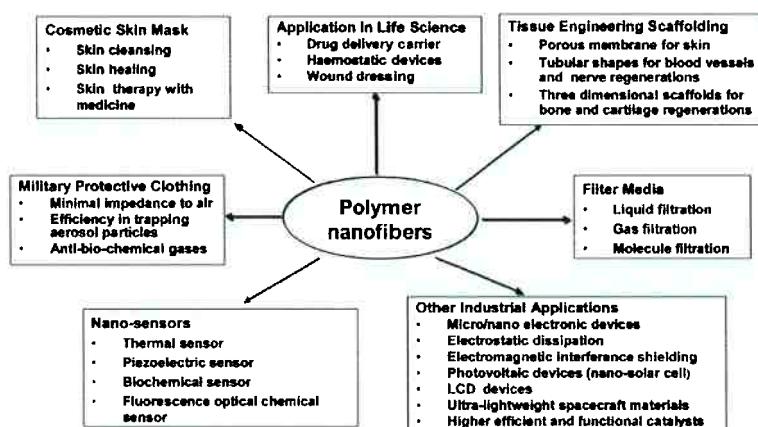


Figura 5 - Nichos de aplicação tecnológica da eletrofiação. [9]

2.1.2.1 Biomedicina

Estruturas de polímeros naturais ou sintéticos obtidas por eletrofiação têm muitas aplicações nas áreas médica e farmacêutica. Assim como quase todos os tecido e órgãos, as estruturas obtidas por esta técnica têm dimensão nanométrica e são compostas por fibras, como, por exemplo, ossos, colágeno,

cartilagem, pele. [8,9] Por esta diversidade de aplicações, pesquisas na área de bioengenharia estão sendo cada vez mais desenvolvidas.

2.1.2.1.1 Sistemas de liberação de droga (*drug delivery systems*)

Devido à pequena dimensão e a grande área superficial das estruturas nanofibrosas, estudos vêm sendo desenvolvidos na área de transporte de drogas. O sistema polimérico de transporte de drogas é baseado no princípio que quanto menor a dimensão da droga e do material de revestimento, maior é a absorção desta pelo corpo humano. [9]

O transporte de drogas é vantajoso por causa da sua eficiência em controlar o local exato que a droga deve agir, além do que este sistema pode ser combinado com tecido de engenharia para ajudar na prevenção de infecções enquanto o tecido natural é regenerado. [10]

Apesar de todas essas vantagens, o sistema de transporte de drogas via estruturas nanométricas ainda está em fase de exploração. E uma das maiores áreas em desenvolvimento é o transporte de drogas para combater o câncer. [5]

2.1.2.1.2 Curativo

Membranas de nanofibras poliméricas podem ser usadas para tratamento de feridas e queimaduras de pele. Pois além destas possuírem poros nanométricos que impedem a penetração de bactérias na pele, possuem elevada área superficial que facilita a absorção de fluidos (medicamento). Estas membranas são compostas por polímeros biodegradáveis e podem ser aplicadas diretamente em cima do ferimento [9], como mostra a Figura 6.



Figura 6 - Demonstração de curativo a base de membrana formada por nanofibras. [9]

Este tipo de curativo faz com que a pele tenha um crescimento normal, ou seja, impedindo ou dificultando a formação de cicatrizes, que normalmente são causadas por tratamentos comuns.

2.1.2.2 Materiais de eletrodo

Jo et al. demonstraram que membranas obtidas por eletrofição são ótimas matrizes para acoplar eletrólitos poliméricos, e podem ser utilizadas na fabricação de baterias de lítio de alta performance. [4]

A vantagem do uso dessas membranas é que os poros, presentes na membrana eletrofiada, aumenta a condutividade iônica do material. A melhora na condutividade iônica pode ser atribuída à estrutura dos poros, que estão interconectados, facilitando assim o transporte dos íons pela membrana.

2.1.2.3 Filtros

Há várias áreas da engenharia que utilizam filtros, e cada dia a necessidade de filtrar (reter) partículas menores vem aumentando. Por exemplo, na indústria, uma das finalidades do uso deste tipo de filtro é a produção de ar comprimido, que deve reter partículas menores que 0,3 microns. [9]. Por isso existe a necessidade de desenvolver filtros com fibras com tamanhos nanométricos.

Além de reter partículas cada vez menores, filtros produzidos com

materiais fibrosos e nanométricos possuem vantagens como alta eficiência de filtragem e baixa resistência ao ar. A eficiência está relacionada com a dimensão das fibras, pois, para uma mesma área de filtragem, fibras menores geram mais espaço livres por onde as moléculas podem atravessar. A Figura 7 mostra esta relação.

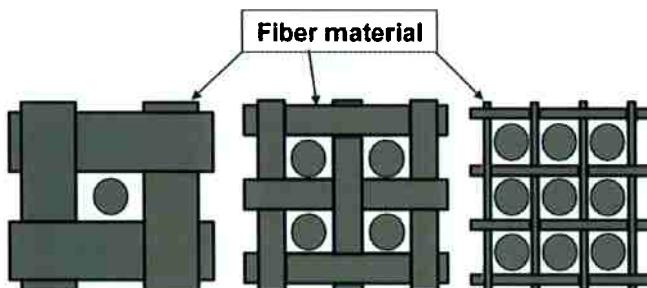


Figura 7 - Demonstração do aumento da eficiência do filtro decorrente da diminuição do diâmetro das fibras. [9]

2.1.2.4 Matrizes para enzimas (*supports for enzymes*)

As nanofibras também são utilizadas matrizes sólidas para ancoragem de enzimas, pois fibras nanométricas possuem pequena dimensão (diâmetro) e grande área superficial, aumentando assim sua eficiência.

Alguns pesquisadores como Hsieh e Xie [4] compararam o tempo de reatividade da enzima produzida de dois modos. No primeiro, a solução contendo dois polímeros (PEO e PVA) e a enzima foi eletrofiada e no segundo a mesma solução foi preparada do modo tradicional. E o resultado foi que o primeiro processo descrito (enzima eletrofiada) apresentou um tempo de atividade em reação seis vezes maior que o segundo.

2.2 Polímeros

Atualmente o mundo vem enfrentando diversos problemas ligados ao meio ambiente, como por exemplo, o acúmulo de lixo nas grandes cidades, por esse motivo, cada vez mais, pesquisas sobre polímeros biodegradáveis vêm sendo desenvolvidas.

O PHB é um material termoplástico semicristalino e um dos polímeros biodegradável mais conhecido por apresentar boas propriedades mecânicas, além de proporcionar uma melhor barreira a dióxido de carbono em relação ao

polietileno. [17]

Além de ser um material 100% biodegradável, outra vantagem do PHB é sua excelente biocompatibilidade e atividade óptica, o que permiti diversas aplicações na área médica (implantes), farmacêutica (encapsulamento de drogas) e indústria de comida (embalagens de alimentos). [18,19]

Infelizmente este material possui algumas desvantangens. O PHB é muito frágil, devido a sua alta cristalinidade, sua temperatura de degradação é próxima à temperatura de fusão, o que torna caro o seu processo, e o seu tempo de degradação é maior em relação a outro polímero biodegradáveis PLA e PCL. [17,20,21]

Alguns problemas associados ao uso do PHB podem ser minimizados utilizando blendas poliméricas com outro polímero miscível, como por exemplo, o PEG (polietileno glicol), que tenha alguma propriedade deficiente no PHB. [22]

O polietileno glicol (PEG) pode ser liquido ou sólido em temperatura ambiente dependendo de seu peso molecular, porém sempre se mantém hidrofílico. Convencionalmente, quando a massa molar do PEG é maior que 20.00 g/mol, este recebe o nome de PEO.

O PEG é um dos polímeros biocompatível mais conhecido [16], porém não apresenta boa degradabilidade. [24] Outras propriedades interessantes desse polímero são a boa solubilidade em água (polímero hidrofílico) e em solventes orgânicos, e sua flexibilidade. [19]

Recentemente, Parra et al.[17] estudaram blendas de PHB e PEG e perceberam que a adição de PEG de baixa massa molar na matriz de PHB aumenta a solubilidade da blenda em água (torna a blenda mais hidrofílica), biocompatível e flexível. Porém outro estudo [19] mostra que a adição do mesmo polímero tem consequênciia negativa na blenda, propriedades mecânicas como resistênciia à tração e alongamento na ruptura diminuem drasticamente.

3. Objetivos

Este trabalho teve como objetivos principais estudar a eletrofiação de um copolímero anfifílico, poli(3-hidroxibutirato)-*b*-poli(óxido de etileno) (PHB-PEO). Para isso foram preparadas soluções em clorofórmio contendo diferentes

concentrações de PHB-PEO e às soluções foi adicionado o polímero hidrofilico, poli(óxido de etileno) (PEO), com massas molares de 200K, 400K ou 4M g/mol. O PEO adicionado funcionou como modificador de viscosidade da solução. Foram feitas eletrofiações das soluções assim preparadas e a morfologia das membranas eletrofiadas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. Materiais e Métodos

Para a obtenção das mantas de nanofibras, primeiramente o copolímero foi produzido e purificado. Posteriormente seguiram-se os passos para a preparação e caracterização de membranas de cada solução, conforme os passos abaixo descritos:

- 1) Preparação do copolímero;
- 2) Purificação do copolímero;
- 3) Preparação da solução;
- 4) Medição da viscosidade;
- 5) Eletrofiação;
- 6) Observação das membranas nos microscópios.

4.1 Preparação do copolímero [25]

O copolímero (PHB e PEG) utilizado nesse trabalho foi desenvolvido pela aluna do curso de engenharia de materiais Marcelle Herescu e o procedimento utilizado é descrito a seguir.

O primeiro passo realizado para a preparação do copolímero foi a purificação do PHB. O polímero foi dissolvido em clorofórmio e a solução foi agitada para que o PHB se dissolvesse por completo. Depois de dissolvido, esta mistura foi filtrada, com auxilio de um funil e algodão, em um erlenmeyer contendo metanol, como mostra a Figura 8.

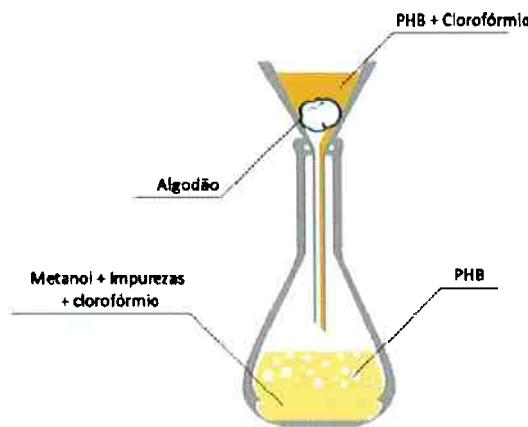


Figura 8 - Filtração seguida de precipitação da solução de PHB e clorofórmio [25]

Nessa nova mistura (PHB, clorofórmio e metanol) o PHB precipitou, pois este não é solúvel em metanol. Para a obtenção do PHB na forma sólida, a mistura foi filtrada em um funil de Buchner conectado a um Kitasato (Figura 9).

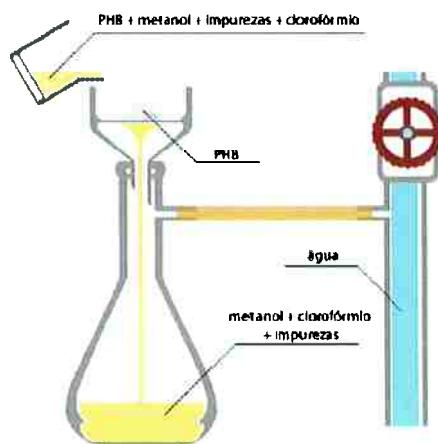


Figura 9 - Filtração à vácuo da solução PHB, clorofórmio e metanol [25]

O material retido foi colocado em uma estufa a vácuo para garantir a máxima secagem.

Para a obtenção do copolímero utilizado na eletrofiação colocou-se 9,309 g de PHB, 6,269 g de PEG e 1,009 g de octoato de estanho (catalisador) em um pote e foi mantido dentro de uma glove box (Figura 10), com atmosfera de nitrogênio e umidade controlada para que não interferissem na mistura dos polímeros. A mistura foi aquecida através de uma placa aquecedora numa temperatura de aproximadamente 70°C. Nesta temperatura apenas o PEG se funde.



Figura 10 - Glove Box onde foi realizada a mistura dos polímeros [26]

Depois de fundida, a mistura foi colocada em uma extrusora com temperatura de 155°C (Figura 11) para que ocorresse a reação entre os dois polímeros durante a extrusão. O produto obtido na saída da extrusora (copolímero de PHB-PEG) foi armazenado em uma travessa de aço inox para que este esfriasse.



Figura 11 - Extrusora utilizada para a reação entre os polímeros

4.2 Purificação do copolímero

Antes de elaborar as soluções que serão utilizadas na eletrofiliação, o copolímero (PHB-PEG) passou pelo processo de purificação. Este processo foi semelhante à purificação do PHB citado anteriormente, com algumas diferenças, que estão citadas a seguir.

- 1) Na filtração da solução copolímero-clorofórmio, foi utilizado um béquer em vez de um erlenmeyer, mostrada na Figura 12



Figura 12 - Filtração do copolímero na etapa de purificação.

- 2) A solução obtida no béquer foi transferida aos poucos com auxilio de uma pipeta em um erlenmeyer contendo metanol; e
- 3) A secagem do copolímero foi feita em estufa a vácuo (Figura 13) a temperatura ambiente até peso constante.



Figura 13 - Secagem a vácuo do copolímero em temperatura ambiente.

4.3 Preparação das soluções

Para a realização deste estudo, foram preparadas seis soluções de composições demonstradas na tabela 1.

Tabela 1 - Composição das soluções utilizadas neste estudo.

Solução	Copolímero (PHB-PEG)	PEO (200K)	PEO (400K)	PEO (4M)	Clorofórmio (Solvente)
1	2 g	-	-	-	18 ml
2	2 g	0,2 g	-	-	18 ml
3	-	1 g	-	-	19 ml
4	2 g	1 g	-	-	18 ml
5	2 g	-	0,2 g	-	18 ml
6	2 g	-	-	0,2 g	18 ml

Para preparação de todas as soluções, exceto a solução 3, os procedimentos abaixo foram seguidos:

- 1) Dissolução de 2 g de PHB-PEG em 18 ml de solvente (solução PHB-PEG a 10%);
- 2) Adição do PEO na quantidade mencionada na Tabela 1;

A solução 3 foi preparada dissolvendo 1 g de PEO-200K em 19 ml de solvente (solução PEO-200K a 5%).

Com todas as soluções preparadas, suas concentrações totais foram calculadas e aparecem na Tabela 2.

Tabela 2 – Concentrações das soluções preparadas para a eletrofiação

Solução	PHG-PEG (%)	PEO-200K (%)	PEO-400K (%)	PEO-4M (%)	Total de polímero (%)
1	10,0%	-	-	-	10,0%
2	9,9%	1,0%	-	-	10,9%
3	-	5,0%	-	-	5,0%
4	9,5%	4,8%	-	-	14,3%
5	9,9%	-	1,0%	-	10,9%
6	9,9%	-	-	1,0%	10,9%

PHB-PEO: poli(3-hidrobitirato)-bloco-polímero de etileno), PEO-200K: PEO com massa molar de 200.000 g/mol, PEO-400K: PEO com massa molar de 400.000 g/mol, PEO-4M: PEO com massa molar de 4.000.000 g/mol. Para o cálculo das concentrações utilizou-se 1 g/ml como densidade de todos os polímeros.

4.4 Medida da viscosidade

A viscosidade de todas as soluções, exceto da solução 3 (solução teste), foram medidas no aparelho Brookfield, modelo DV-II + Pro.

A sequência de ações para medir a viscosidades será descritas a seguir.

1. Preparação do programa para captação dos dados
- 1.1. Velocidade de rotação foi elevada de 1 em 1 rpm para as soluções 1 e 2, e 0,1 em 0,1 rpm para as demais;
- 1.2. Intervalo de tempo de cada ponto: 1 minuto.
2. Antes de introduzir a solução no recipiente do viscosímetro, este é molhado com o clorofórmio (solvente);
3. A solução é colocada no recipiente até que cubra todo o *spindle*
4. Inicia-se o programa.

4.5 Eletrofiação

4.5.1 Aparelhos utilizados

A eletrofiação foi realizada no laboratório de Mistura e Transformação de Polímeros e o sistema de eletrofiação utilizado (Figura 14) é constituído de bomba infusora de seringa, fonte de tensão, seringa de vidro de 20 ml, agulha de aço (22G - OD 0,72 x ID 0,41 mm) e um coletor plano e estático.



Figura 14 – Sistema de eletrofiação utilizado neste estudo

4.5.2 Parâmetros do processo

O primeiro passo realizado antes de começar o processo de eletrofiação foi a definição de todos os parâmetros do processo, como a distância de trabalho, o fluxo e a tensão aplicada.

A distância de trabalho foi fixada em 15 centímetros, o fluxo em 0,5 ml por hora e a tensão em 15 kV. Na primeira tentativa de eletrofiação não houve formação da malha, pois a agulha havia entupido, provavelmente por causa da alta volatilidade do clorofórmio. Assim, o fluxo foi aumentado para 0,7 ml por hora.

4.6 Microscópio Óptico

À medida que as eletrofiações eram realizadas, utilizava-se o microscópio óptico para verificar a formação de fibras.

As amostras foram coladas com fita duplaface nas lâminas para que ficassem planas e serem facilmente observada. Como o microscópio óptico utilizado não capta imagem com diferentes profundidades, optou-se por escolher a parte periférica da manta, pois nesta região, diferentemente da região central, possui menor quantidade de fibras e/ou gotas sobreposta umas sobre as outras.

4.7 Microscópio eletrônico de varredura

Após as mantas serem cobertas com uma fina camada de ouro, por não serem condutoras, a morfologia de cada manta foi analisada a partir das imagens obtidas por microscopia eletrônica de varredura (Philips EDAX XL30), com aumentos de 500 vezes e 5000 vezes, baseados na referência 27.

A preparação das amostras para obtenção das micrografias foi realizada de forma diferente da convencional. Um quadrado de aproximadamente 1 centímetro de largura foi retirado do centro de cada manta, e foram dispostos lado a lado sobre uma placa de vidro, como mostrada na Figura 15.

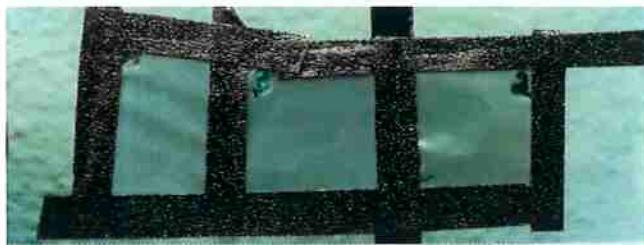


Figura 15 - Preparação das amostras

5. Resultados e discussão

5.1 Análise das viscosidades

Antes de realizar as eletrofações, foram medidas as viscosidades das soluções, uma vez que ela influí fortemente no processo de eletrofação. [2,16]

A partir dos dados obtidos pelo viscosímetro, um gráfico de viscosidade versus taxa de cisalhamento foi plotado (Figura 16) Observa-se a redução da viscosidade em função do aumento do cisalhamento, comportamento pseudoplástico, e em valores maiores de cisalhamento, a estabilização da viscosidade, comportamento Newtoniano, que são explicadas pela orientação das cadeias devido ao cisalhamento, com redução contínua das interações intermoleculares até um patamar estável mínimo. Este valor mínimo foi tomado para a análise comparativa das soluções.

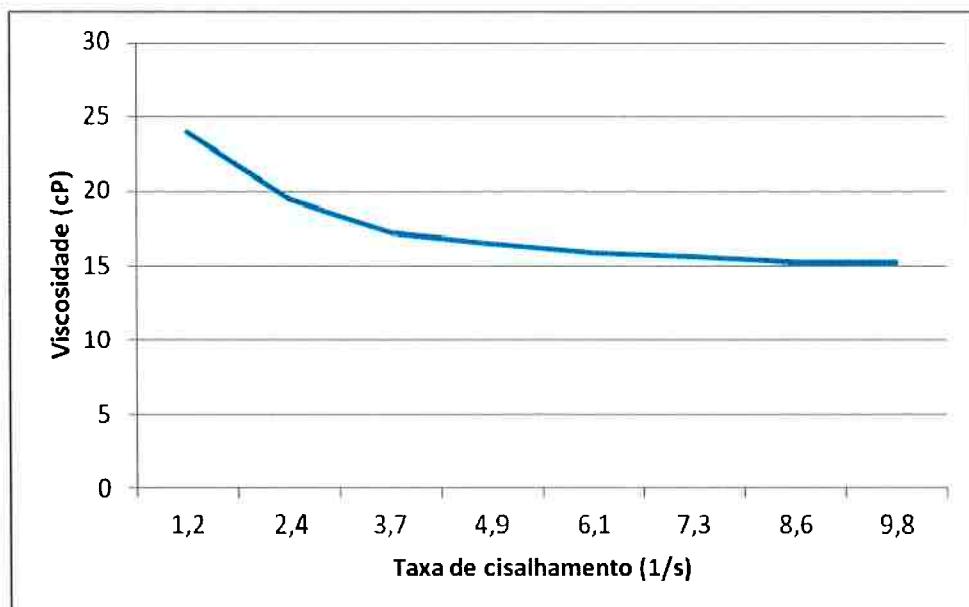


Figura 16 – Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG a 10%

Esta análise também foi feitas nas outras soluções (tabelas e gráficos em anexo).

Os valores de viscosidade considerados para cada solução estão na Tabela 3.

Tabela 3 – Composição e viscosidades das soluções medidas a 23°C

Solução	Total de polímero (%)	Viscosidade (cP)
1	10,0%	15,2
2	10,9%	26,5
3	5,0%	-
4	14,3%	176,1
5	10,9%	120,9
6	10,9%	124,4

A viscosidade da solução 3 (PEO-200K a 5 %) não foi medida, pois esta solução serviu apenas de referência para saber qual a concentração de PEO na solução que, após o processamento por eletrofiação, produziria membranas fibrosas e uniformes.

Observando a Figura 17 pode-se confirmar que a viscosidade da solução aumenta com o aumento da concentração de polímero.

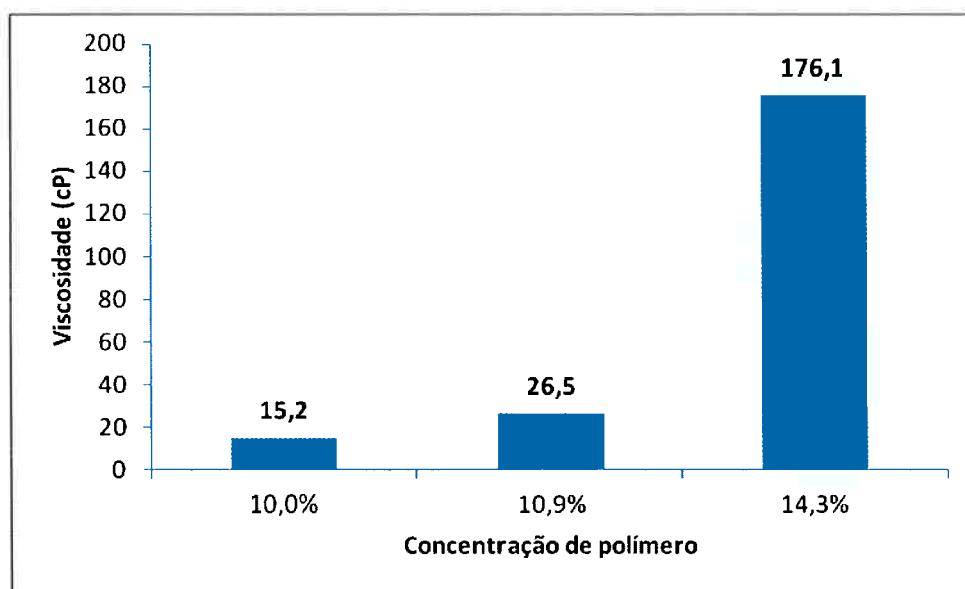


Figura 17 - Comparação das viscosidades de soluções com diferentes concentrações.

Outro fator que também influencia a viscosidade é a massa molar do polímero utilizado. Como pode ser visto na Figura 18 soluções com mesma concentração de PEO, porém este com diferentes massas molares, tem o mesmo efeito da concentração, ou seja, quanto maior a massa molar do polímero maior a viscosidade da solução.

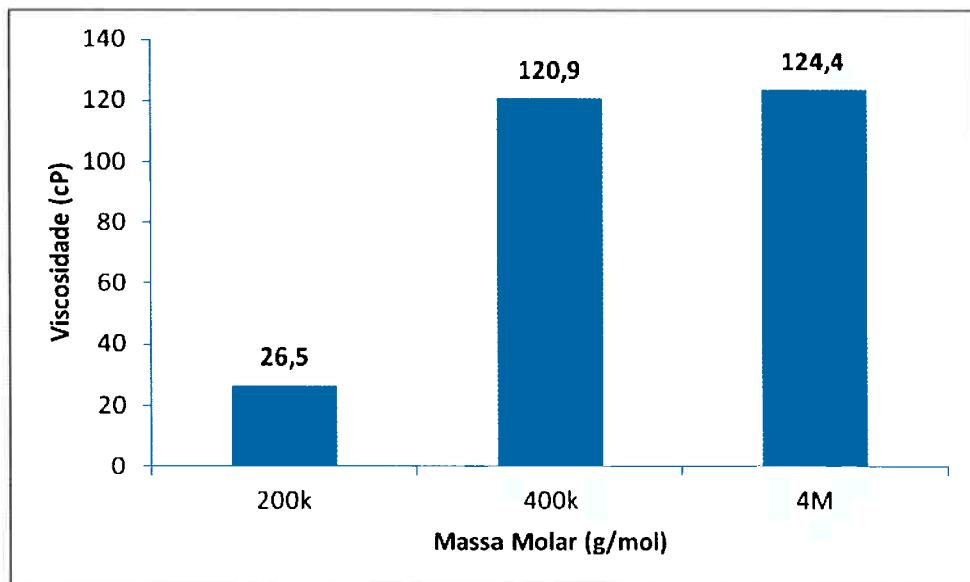


Figura 18 - Comparação das viscosidades de soluções PEO-200K, PEO-400K e PEO-4M nas mesmas concentrações.

Esse dois fatos podem ser explicado pelo motivo da viscosidade ser uma força de resistência ao fluxo, assim quando se aumenta a concentração de soluto ou sua massa molar, maior será a força de coesão entre as moléculas e, portanto, maior será a viscosidade.

Como na literatura não há muitos dados com valores de viscosidades de soluções deste tipo que apresentaram bons resultados (estruturas fibrosas para as membranas) quando eletrofiadas, não foi possível prever se haveria ou não formação de fibras com a solução a 15,2 cP.

5.1 Análise das microscopias

Todas as mantas obtidas foram observadas primeiramente no microscópio óptico antes da microscopia eletrônica de varredura (MEV). As Figuras 19 e 20 mostram as micrografias da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada obtida pelo microscópio óptico e as Figuras 21 e 22, micrografias obtidas através do MEV.



Figura 19 - Micrografia obtida por MO da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 200x.



Figura 20 - Micrografia obtida por MO da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 500x

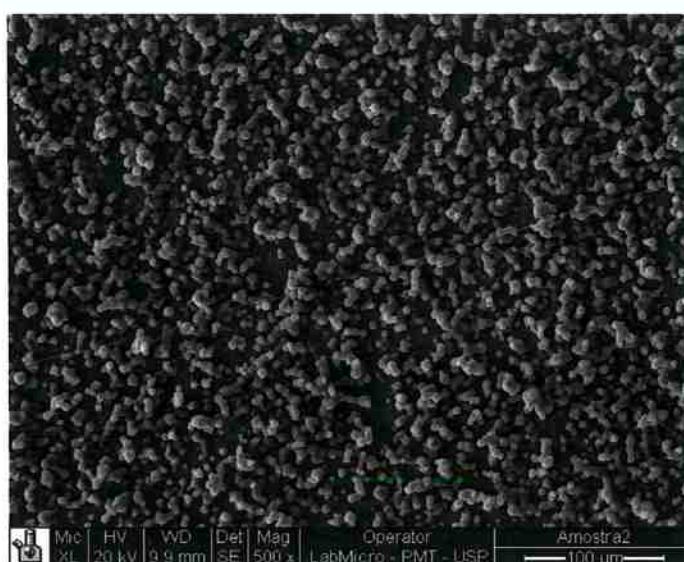


Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 500x



Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da primeira solução (PHB-PEG a 10%) eletrofiada com aumento de 5000x

As micrografias mostram que houve formação de fibras, com diâmetro médio de 0,88 μm , em poucas regiões e a grande maioria é constituída por aglomerados esféricos, característica do processo de *eletrospray*. Uma hipótese para explicar a grande quantidade de gotas é a baixa viscosidade (15,2 cP) da solução 1.

A Figura 22 mostra que as gotas possuem pequenos poros, isso pode ser atribuído à alta volatilidade do solvente (clorofórmio) ou à umidade do ambiente onde ocorreu a eletrofiação, que não foi controlada.

Como não houve formação de uma estrutura predominantemente fibrosa na primeira tentativa, decidiu-se usar outra estratégia para encontrar as condições adequadas para a preparação por eletrofiação de membranas fibrosas. A solução 2 contendo um terceiro polímero (vide página 25) foi preparada com finalidade de aumentar a viscosidade da primeira solução.

Apesar do aumento na viscosidade da solução 2 em relação a 1, 26,5 cP e 15,2 cP respectivamente, não houve novamente a formação de estruturas fibrosas, como pode ser visto nas Figuras 23 a 25.



Figura 23 - Micrografia obtida por MO da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 200x.

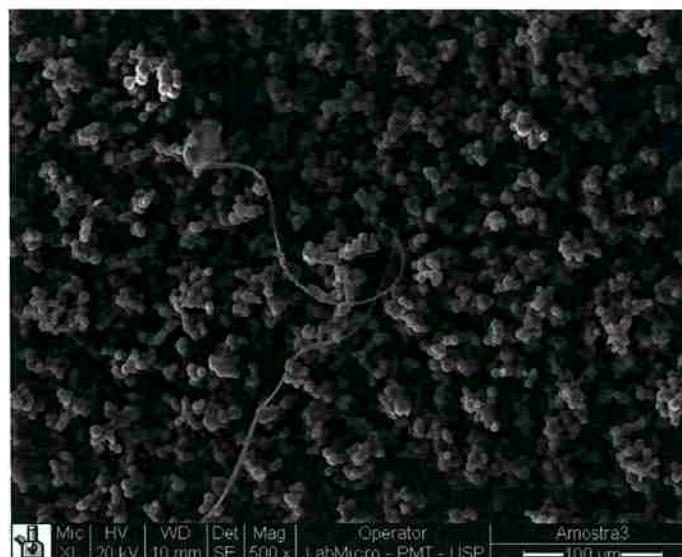


Figura 24 - Micrografia obtida por MEV da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 500x.



Figura 25 - Micrografia obtida por MEV da manta 2 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K 1,0%) com aumento de 5000x.

Os resultados obtidos são semelhantes aos anteriores, assim acredita-se que a solução ainda esteja com a viscosidade muito baixa.

No intuito de produzir mantas fibrosas e uniformes, sem alteração dos parâmetros do processo, decidiu-se elaborar outra solução com maior concentração de PEO.

Uma terceira solução com concentração de 5% de PEO-200K foi preparada, pois a quantidade de copolímero é limitada e seriam necessários alguns testes para nos certificarmos das condições necessárias para uma eletrofiação bem sucedida.

Então a seguinte estratégia foi proposta, se a eletrofiação de uma solução com concentração de 5% de PEO-200K levasse à formação de um filme composto por fibras mesmo apresentando gotas, a mesma quantidade de PEO-200K (1 g) seria adicionada à solução 1, modificando assim sua viscosidade de modo satisfatório para a eletrofiação com formação de fibras. Caso contrário, outra solução contendo apenas o PEO-200K, em maior quantidade (concentração superior a 5 %), seria preparada, e os procedimentos descritos acima seriam repetidos até que houvesse formação de fibras.

O resultado da eletrofiação da solução contendo PEO-200K a 5 % pode ser observado nas Figuras 26 a 28.

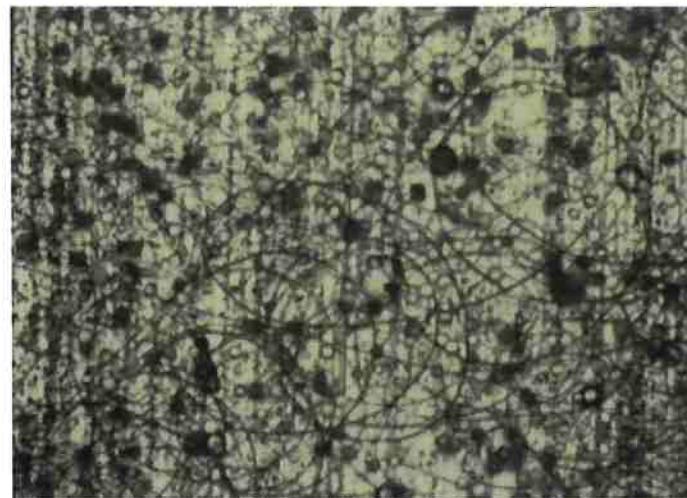


Figura 26 - Micrografia obtida por MO da terceira solução (PEO-200K a 10%) eletrofiada com aumento de 500x.

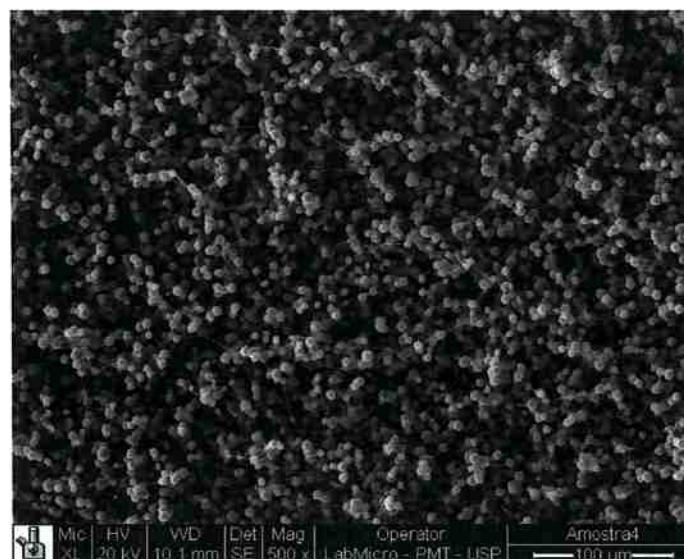


Figura 27 - Micrografia obtida por MEV manta 3 com aumento de 500x

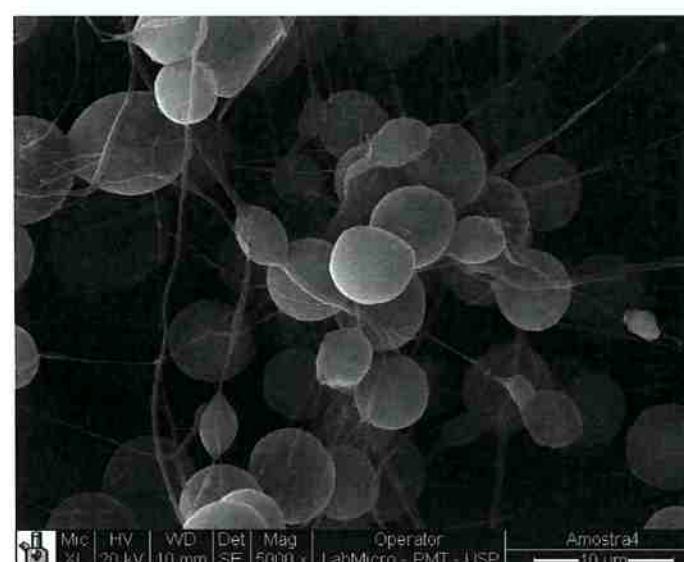


Figura 28 - Micrografia obtida por MEV da manta 3 com aumento de 5000x

É possível perceber que a manta obtida pela solução 3 (PEO-200K a 5%) possui uma quantidade muito maior de fibras do que as duas primeiras mantas, e como nenhum parâmetro do processo foi modificado, exceto o polímero e a concentração, fica evidente que esta solução deve apresentar maior viscosidade.

Com o resultado da eletrofição da solução 3, havia a expectativa de que a adição de aproximadamente 5% de PEO-200K à solução de PHB-PEG (copolímero) a 10% haveria formação de estruturas fibrosas mais homogêneas. Diante disso, foi preparada uma quarta solução contendo copolímero a 9,5% e PEO a 4,8%, totalizando uma solução com concentração de 14,3% de polímero.

Esta solução, assim como as outras, foi eletrofiada e a manta obtida foi observada no MO e MEV, cujas micrografias são apresentadas pelas Figuras 29 a 31.

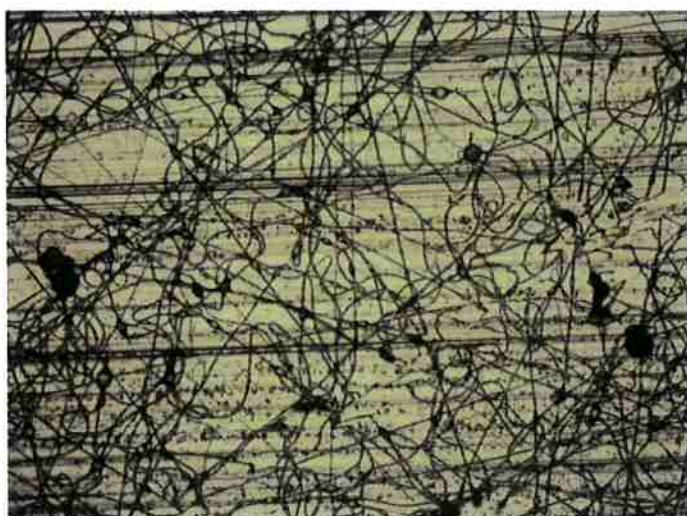


Figura 29 - Micrografia obtida por MO da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 200x

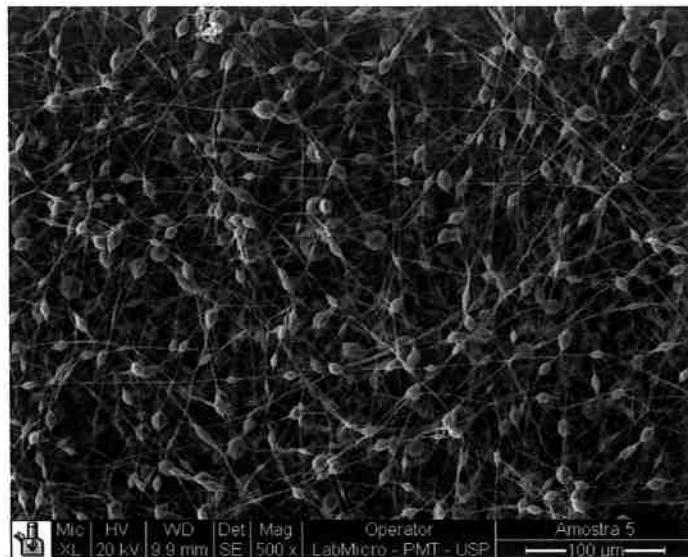


Figura 30 - Micrografia obtida por MEV da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 500x

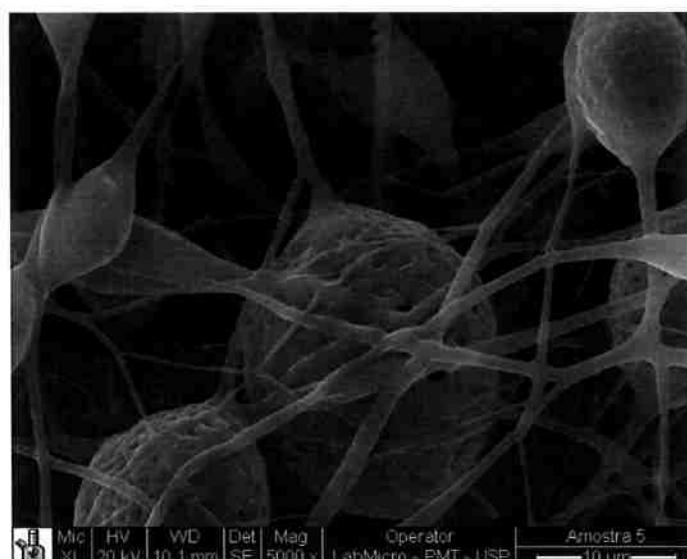


Figura 31 - Micrografia obtida por MEV da manta 4 (PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8%) com aumento de 5000x

Para a adição de PEO-200K, observou-se que, com o aumento de 3,45% na concentração (o total de polímero passou de 10,9% para 14,3%), a viscosidade atingiu um valor de 176,1 cP. Isso resultou em uma estrutura predominantemente constituída de fibras que variam em média de 450 nm a 1,67 μm, porém com presença de muitas gotas.

As mantas obtidas pela eletrofiliação da solução 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) e 6 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) são semelhantes entre si, pois suas viscosidade são quase iguais, 120,9 cP e 124,4 cP respectivamente. Ambas as mantas são formadas por estruturas fibrosas e

ausentes de gotas, mostrando que soluções com viscosidade em torno de 122 cP são ideais para formação de mantas com fibras homogêneas nas condições utilizadas neste estudo (tensão de 15 kV, distância de trabalho de 15 cm e fluxo de 0,7 ml/h).



Figura 32 - Micrografia obtida por MO da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) com aumento de 200x

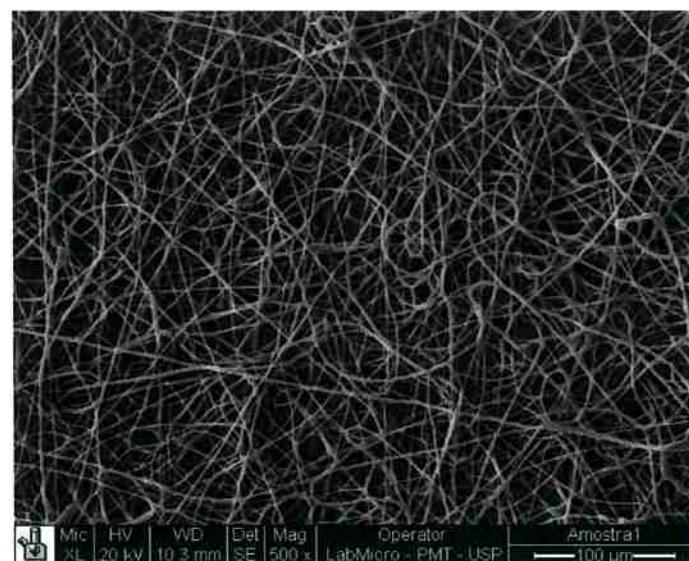


Figura 33 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) com aumento de 500x

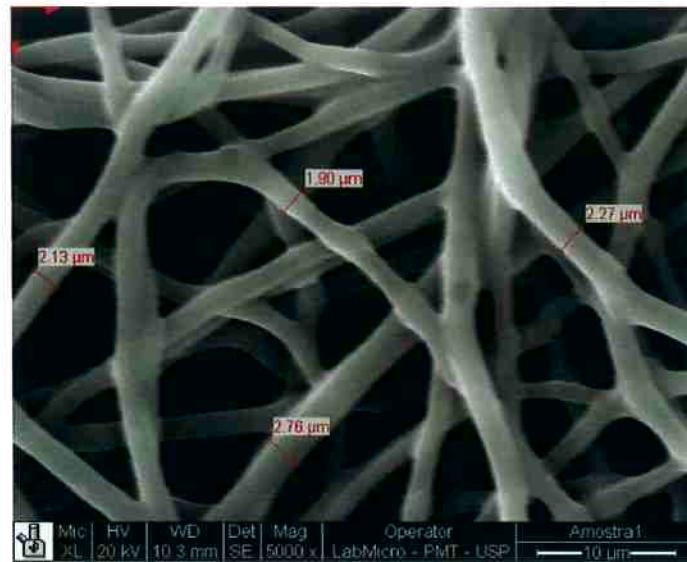


Figura 34 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1%) com aumento de 5000x



Figura 35 - Micrografia obtida por MEV da manta 6 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 200x

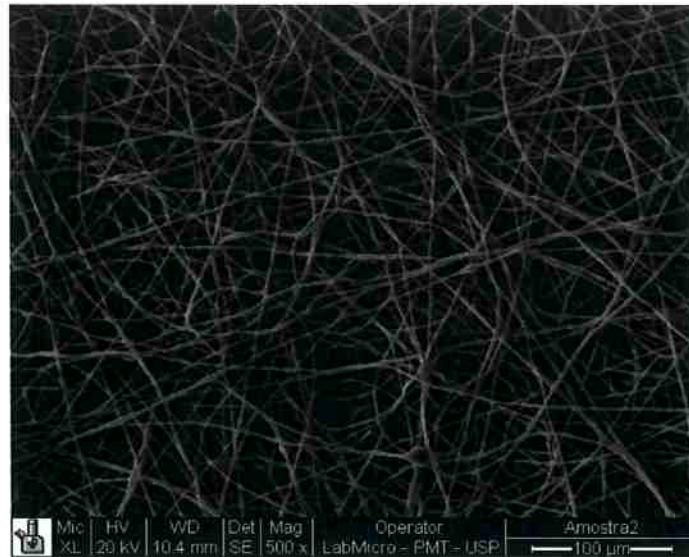


Figura 36 - Micrografia obtida por MEV da manta 6 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 500x



Figura 37 - Micrografia obtida por MEV da manta 5 (PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1%) com aumento de 5000x

Os resultados das últimas eletrofiações indicam que a adição de PEO com massa molar elevada (400K, Figuras 32, 33 e 34 e 4M, Figuras 35, 36 e 37) foi bastante eficiente para produzir mantas formadas por sistemas contendo microfibras biodegradáveis anfifílicas.

6. Conclusões

1. A viscosidade é diretamente proporcional à concentração da solução, ou seja, quando maior a concentração do polímero, maior será a viscosidade da solução;
2. Soluções preparadas com polímeros de massas molares diferentes, mesmo em concentrações iguais, resultam em viscosidades diferentes. Quanto maior a massa molar do polímero, maior é a viscosidade da solução;
3. Para os parâmetros utilizados nesse estudo (fluxo de 0,7 ml/h, tensão de 15kV e distância de trabalho de 15 cm):
 - a. Não há formação de mantas predominantemente constituída por fibras para solução PHB-PEG a 10% (15,2 cP) e PHB-PEG a 9,9% e PEO-200K a 1% (26,5 cP);
 - b. A solução PEO-200K a 5% produziu membranas com grande quantidade de fibras, porém com presença de defeitos tipo gota (*beads*);
 - c. A manta obtida através da solução PHB-PEG a 9,5% e PEO-200K a 4,8% (176 cP) resultou em uma manta com estrutura predominantemente constituída de fibras que variam em média de 450 nm a 1,67 μ m, porém com presença de muitas gotas;
 - d. As mantas obtidas pela eletrofiliação da solução 5PHB-PEG a 9,9% e PEO-400K a 1% (120,9 cP) e a solução PHB-PEG a 9,9% e PEO-4M a 1% (124,0) são formadas por estruturas fibrosas e ausentes de gotas, mostrando que soluções com viscosidade em torno de 122 cP são ideais para formação de mantas com fibras homogêneas nestas condições.

7. Referências

1. Costa, L. M. M. Processamento e caracterização de mantas de nanofibras eletrofiadas e orientadas de poli(fluoreto de vinilideno). Dissertação de mestrado. São Carlos, 2009
2. Costa, R. G. F. et al. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica.
3. Beachley, V., Wen, X. Effect of electrospinning parameters on the nanofiber diameter and length. *Materials Science and Engineering*, 2009, C 29, p 663-668.
4. Li, D., Xia, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the wheel? *Adv. Mater.* 2004, vol 16, No 14, july 19.
5. Travis J. Sill, Horst A. von Recum. Electrospinning: Application in drug delivery and tissue engineering. *Biomaterials*. 2008, vol 29, p1989-2006.
6. Reneker, D. H., Chun, I. nanometer diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. *Nanotechnology*, 1996, vol 7, p216-223.
7. Shin, Y. M., Hohman, M. M., Brenner, M. P., Rutledge, G. C. Experimental characterization of electrospinning: the electrically forced jet and instabilities. *Polymer*. 2001, vol 42, p9955-9967.
8. Greiner, A., Wendorff, J. H. Electrospinning; A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. *Angew. Chem. Int*, 2007, vol 46, p 5670-5703.
9. Huang, Z. M. H, Zhang, Y.-Z, Kotaki, M., Ramakrishna, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 2003, vol 63, p 2223-2253.
10. Pham, Q. P, Sharma, U.,Mikos, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. *Tissue engineering*. 2008, vol 12, number 5.
11. Ziabari, M., Mottaghitalab, V., Haghi, A. K. Application of direct tracking method for measuring electrospun nanofiber diameter. *Brazilian Journal of Chemical Engineering*. 2009, vol 26, No 1, p 53-62.
12. Kenawy, E. R. Electrospinning of poly(ethylene-co-vvinyl alcohol) fibers. *Biomaterials*. 2003, vol 24, p 907-913.
13. Iha, F. A. S. Eletrofiação de poliésteres biodegradáveis. Trabalho de

formatura. São Paulo, 2008.

14. Bretas, R. E. S., Guerrini, I. M., Branciforti, M. C. Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, 2006, vol 16, p 286-293.

15. Doshi, J., Renejer, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. *Journal of Electrostatics*. 1995, vol 35, p 151-160.

16. Bhattarai, N. et al. Biodegradable electrospun ma: novel block copolymer of poly(p-dioxanone-co-L-lactide)-block-poly(ethylene glycol). *Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics*, 2003, vol 41, p 1955-1964.

17. Parra, D. F., Rosa, D. S., Rezende, J., Ponce, P., Lugão, A. B. Biodegradation of γ irradiated poly 3-hydroxybutyrate (PHB) films blended with poly(ethyleneglycol). *J. polym. Environ.* 2011, vol 19, p 918-925.

18. Rodrigues, J. A. F. R. et al. Crystallization on films of PHB/PEG blends. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 2005, vol 79, p 379-381.

19. Zhijiang, C., Zhihong, W. Preparation of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) (PHB) and poly(ethylene glycol) (PEG) graft copolymer. *J Mater Sci*. 2007, vol42, p 5886-5890.

20. Zhao, Q. et al. Synthesis and characterization of biodegradable poly(3-hydroxybutyrate) and poly(ethylene glycol) (PEG) multiblock copolymers. *Polymer*. 2005, vol 46, p 10561-10567.

21. Blazek, G. R. Estudo da blenda poli(3-hidroxibutirato)/poli(etileno glycol). Dissertação de mestrado. São Paulo, 2012.

22. Hao, J., Deng, X. Semi-interpenetrating networks of bacterial poly(3-hydroxybutyrate) with net- poly(ethylene glycol). *Polymer*. 2001, vol 42, p 4091-4097.

23. Bessa, K. L. de. Redução de arrasto por adição de polímeros em escoamento pulsátil laminar e turbulento em leitos arteriais caudais de ratos normotensos e hipertensos e tubos rígidos. Tese para obtenção do título de doutor. São Paulo, 2008.

24. Influence of poly(ethylene glycol) on the thermal, mechanical, morphologic, physical-chemical and biodegradation properties of poly(3-hydroxybutyrate). *Polymer Degradation and Stability*. 2006, vol 91, p 1954-1959.

25. Marcelle Herescu, 20º SIICUSP, 22 a 26 de outubro de 2012.

26. Almeida, L. L. Sintese e propriedades do copolímero anfílico poli(3-bidroxibutirato)-bloco-poli(óxido de etileno) e preparação de nanopartículas. Disertação de mestrado. São Paulo, 2012.

27. Sombatmankhong, K. et al. Electrospun fibers mats of poly(3-hydroxybutyrate), poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate), and their blends. *Journal of polymer Science*. DOI: 10.1002/polb.20915. 2006.

ANEXO

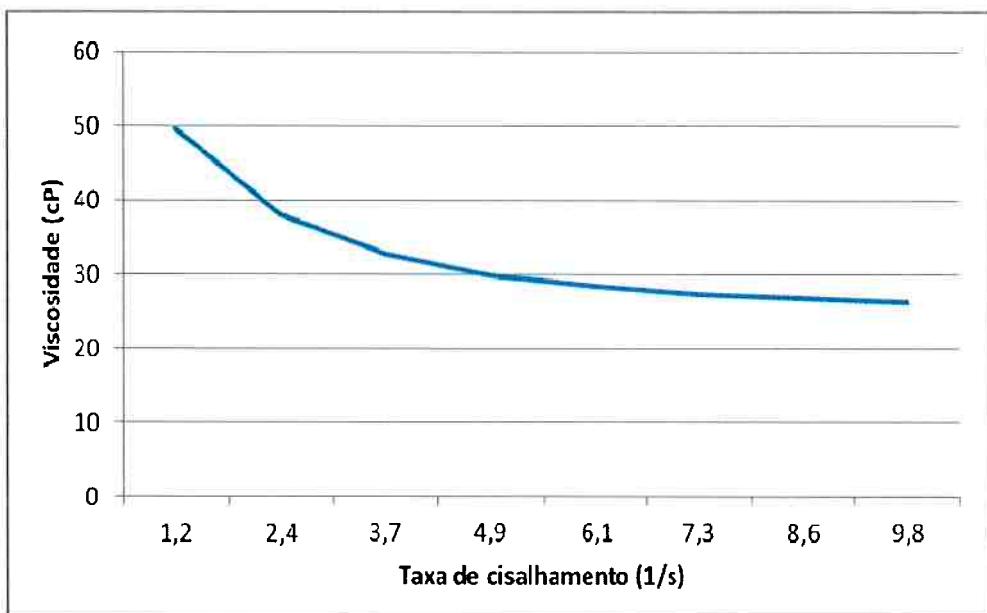


Figura 38 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG a 9,9% + PEO-200K a 1,0%

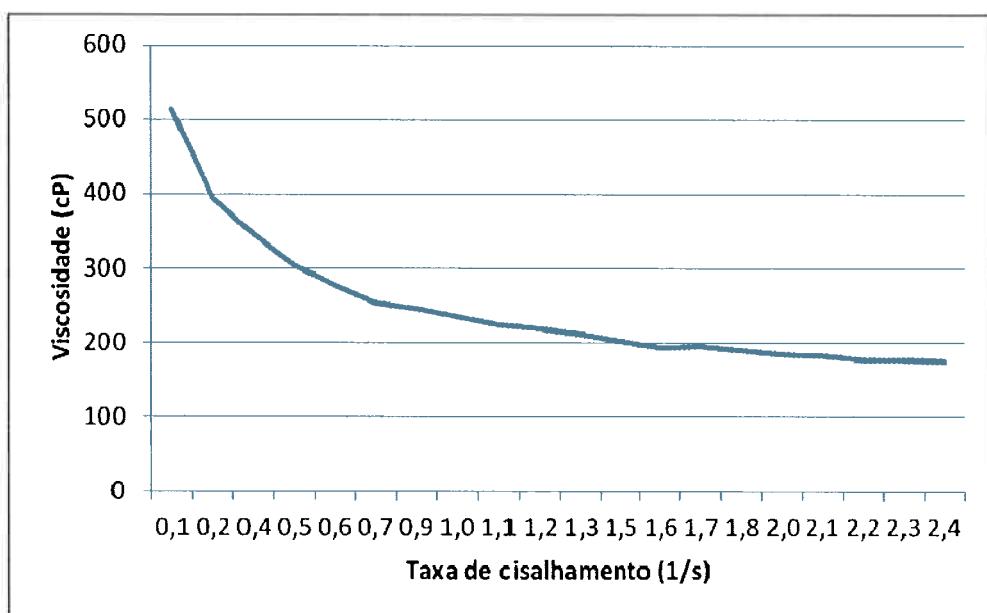


Figura 39 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,5% + PEO-200K a 4,9%

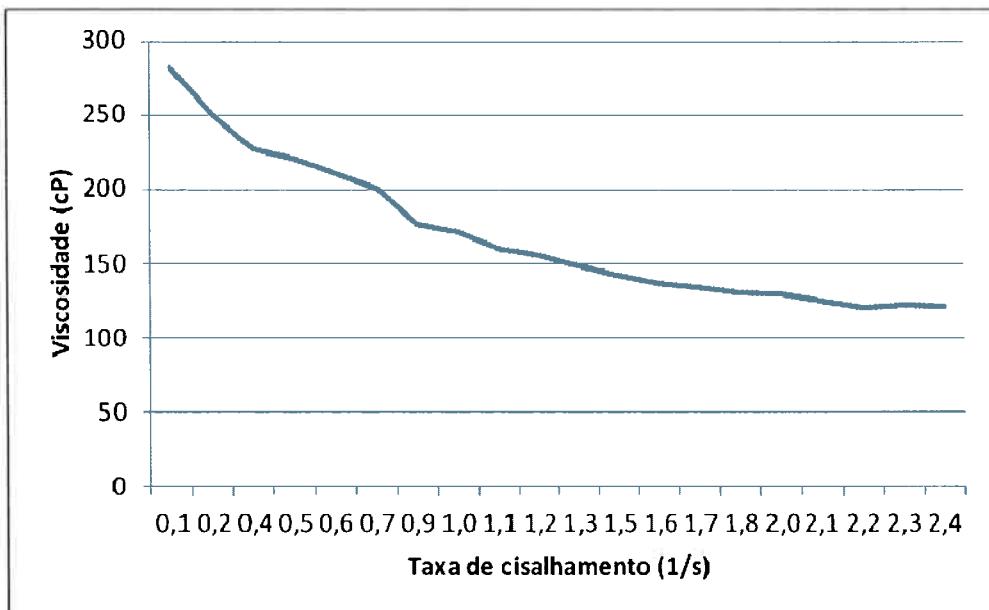


Figura 40 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,9% + PEO-400K a 1,0%

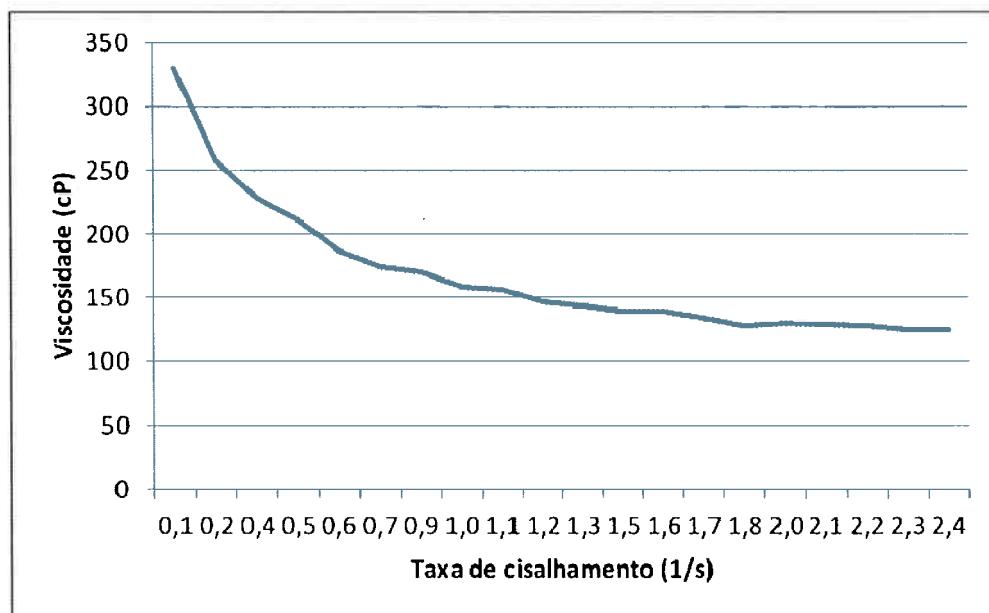


Figura 41 - Variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para solução PHB-PEG 9,9% + PEO-4M a 1,0%