

GABRIEL YOSHIMURA

**ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÃO COMPÓSITA DE PHB E
COPOLÍMERO PE-B-PEG COM PARTÍCULAS DE PRATA**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do diploma
de Engenheiro de Materiais.

São Paulo

2013

GABRIEL YOSHIMURA

**ELETROFIAÇÃO DE SOLUÇÃO COMPÓSITA DE PHB E
COPOLÍMERO PE-B-PEG COM PARTÍCULAS DE PRATA**

Trabalho de Formatura apresentado à
Escola Politécnica da Universidade de
São Paulo para a obtenção do diploma
de Engenheiro de Materiais.

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

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

São Paulo

2013

AGRADECIMENTOS

Agradeço Wang Shu Hui pelo compreensão e orientação durante o trabalho.

Agradeço Helena Oyama, Nikolas Harada e Satoru Yoshida pelo apoio e ajuda no trabalho.

Agradeço minha família por estar sempre presente nos momentos bons e ruins.

Por fim, agradeço aos amigos e colegas que fizeram parte dessa jornada.

“Stay hungry, stay foolish.”
(Steve Jobs)

RESUMO

O termo “eletrofiação” vem de “fiação eletrostática” e é utilizado desde a década de 90. Esta técnica permite a formação de fibras de dimensões nanométricas a partir de soluções ou materiais fundidos. Entretanto, o princípio da técnica data do século XVIII, quando foram produzidos aerossóis pela aplicação de altos potenciais elétricos a gotículas de fluidos. Por apresentarem diferentes propriedades, os materiais nanométricos têm gerado muito interesse na comunidade científica. A maioria dos trabalhos são feitos a partir de soluções poliméricas, com diferentes polímeros, solventes e parâmetros do sistema. Este trabalho foi feito a partir de soluções com diversas concentrações de PHB e copolímero PE-b-PEG com partículas de prata e solvente clorofórmio. As viscosidades das soluções foram medidas e as mesmas foram eletrofiadas. As mantas formadas foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura. Também foi utilizado o contraste de número atômico para analisar a distribuição das partículas de prata nas fibras. Observou-se que as soluções de concentrações mais baixas (viscosidade mais baixa) apresentam mais aglomerados e pouca ou nenhuma fibra, enquanto as soluções de concentrações mais altas (viscosidade mais alta) apresentam maior quantidade de fibras e menos aglomerados. A viscosidade mínima para que esta solução tivesse boa formação de fibras, fixados os parâmetros do sistema (fluxo de 0,9ml/h, tensão de 16kV e distância de trabalho de 15cm) é de aproximadamente 11cP.

Palavras-Chaves: Eletrofiação; PBH; PE-b-PEG; prata.

ABSTRACT

The term “electrospinning” comes from “electrostatic spinning” and it has been used since the 90s. This technique allows the formation of nanometric fibers from solutions or melts. However, the principle of the technique dates back to the 18th century when aerosols were produced by applying high electric potential to fluid droplets. As they have different properties, nanometric materials have generated much interest in the scientific community. Most of the studies are made using polymer solutions with different polymers, solvents and system parameters. This study was made from solutions with various concentrations of PHB and copolymer PE-b-PEG with silver particles and chloroform as solvent. The viscosities of the solutions were measured and they were electrospun. The membranes formed were characterized by scanning electron microscopy. Atomic number contrast was also used to analyze the distribution of the silver particles on the fibers. It was observed that the solutions of lower concentrations (lower viscosity) have more agglomerates and few to no fiber, while the higher concentration solutions (higher viscosity) have a higher amount of fibers and less agglomerates. The minimum viscosity to this solution, so that it had good fiber formation, fixing the system parameters (flow rate of 0,9 ml/h, voltage of 16kV and working distance of 15cm) is about 11cP.

Keywords: Electrospinning; PHB; PE-b-PEG; silver.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Esquema dos componentes básicos para o processo de eletrofição	20
Figura 2 - Fotografia em alta velocidade evidenciando a instabilidade do jato de polímero ...	21
Figura 3 - Dependência da superfície específica com o diâmetro de fibra.....	24
Figura 4 - Esquerda: Micrografia feita por MET de fibras modelo eletrofiadas. Direita: Micrografia feita por MET de fibras ocas formadas a partir das fibras modelo	25
Figura 5 - Dependência da resistência ao vento com o tamanho de poro de membranas	27
Figura 6 - Micrografia feita por MEV de fibras contendo partículas catalíticas metálicas. No canto inferior direito: Micrografia feita por MET das partículas catalíticas	28
Figura 7 - Aparelho portátil para eletrofição de curativo para feridas. No canto superior esquerdo: fibras de PEO eletrofiadas a partir de solução aquosa na mão de uma pessoa	30
Figura 8 - Solução no banho de óleo a aproximadamente 65°C com agitador magnético	34
Figura 9 - Esquema da produção da solução de prata	34
Figura 10 - Viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+ Pro	36
Figura 11 - Bomba injetora.....	37
Figura 12 - Fonte de alta tensão.....	37
Figura 13 - Aparelhagem montada para a eletrofição.....	38
Figura 14 - Duas mantas eletrofiadas no mesmo substrato de alumínio. A mancha branca na esquerda é uma manta recém eletrofiada e a mancha amarronzada é uma manta eletrofiada após algumas horas.....	39
Figura 15 - Lâmina de vidro com 4 amostras, recobertos de ouro para análise por MEV	40
Figura 16 - Gráfico da viscosidade em função da concentração das soluções e curva de tendência.....	42

Figura 17 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 500x de aumento no MEV.....	43
Figura 18 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 1000x de aumento no MEV.....	44
Figura 19 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 5000x de aumento no MEV.....	45
Figura 20 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 500x de aumento no MEV.....	46
Figura 21 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 1000x de aumento no MEV.....	47
Figura 22 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 5000x de aumento no MEV.....	48
Figura 23 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 500x de aumento no MEV.....	49
Figura 24 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 1000x de aumento no MEV.....	50
Figura 25 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 5000x de aumento no MEV.....	51
Figura 26 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 500x de aumento no MEV.....	52
Figura 27 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 1000x de aumento no MEV.....	53
Figura 28 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 5000x de aumento no MEV.....	54
Figura 29 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 500x de aumento no MEV.....	55

Figura 30 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 1000x de aumento no MEV	56
Figura 31 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 5000x de aumento no MEV	57
Figura 32 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 500x de aumento no MEV	58
Figura 33 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 1000x de aumento no MEV	59
Figura 34 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 5000x de aumento no MEV	60
Figura 35 - Ponto 1 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 analisado para verificar presença de prata	61
Figura 36 - Espectro do ponto 1 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 mostrando a composição química	62
Figura 37 - Ponto 2 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 analisado para verificar presença de prata	62
Figura 38 - Espectro do ponto 2 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 mostrando a composição química	63
Figura 39 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 500x de aumento no MEV e contraste de número atômico	64
Figura 40 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 1000x de aumento no MEV e contraste de número atômico	65
Figura 41 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 5000x de aumento no MEV e contraste de número atômico	66
Figura 42 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 500x de aumento no MEV e contraste de número atômico	67

Figura 43 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 1000x de aumento no MEV e contraste de número atômico.....	68
Figura 44 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 5000x de aumento no MEV e contraste de número atômico.....	69
Figura 45 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 1	76
Figura 46 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 2.....	76
Figura 47 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 3	77
Figura 48 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 4.....	77
Figura 49 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 5	78
Figura 50 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 6.....	78

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Composições e concentrações das soluções. 35

Tabela 2 - Viscosidades das amostras. 41

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

cm : centímetro

nm : nanômetro

cP : centipoise

g : grama

h : hora

s : segundo

pH : potencial hidrogeniônico

kV : quilovolt

mPa : milipascal

mS : milisiemens

mN : milinewton

M : milhão

MEV : microscopia eletrônica de varredura

MET : microscopia eletrônica de transmissão

ml : mililitro

mol : $6,022 \times 10^{23}$ entidades

PE : polietileno

PEG : poli(etileno glicol) de massa molar menor que 20000g/mol

PEO : poli(etileno glicol) de massa molar maior que 20000g/mol

PE-b-PEG : polietileno-*bloco*-poli(etileno glicol)

PHB : poli(3-hidroxibutirato)

PHA : poli(hidroxialcanoato)

TUFT : *tubes by fiber templates* (tubos por modelos de fibra)

DNA : ácido desoxirribonucleico

M_w : peso molecular ponderal médio

°C : graus Celsius

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO	17
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA.....	19
2.1.1. Escolha do sistema e parâmetros	21
2.1.2. Aplicações	23
3. OBJETIVO	31
4. MATERIAIS E MÉTODOS.....	32
4.1.1. Prata.....	32
4.1.2. PHB	32
4.1.3. PE-b-PEG	33
4.2.1. Preparação das soluções	33
4.2.2. Viscosimetria.....	35
4.2.3. Eletrofiação.....	36
4.2.4. Microscopia óptica	39
4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV).....	39
4.2.5.1. Imagem por elétrons retroespalhados	40
4.2.6. Análise por energia dispersiva (EDS)	40
5. RESULTADOS E DISCUSSÃO	41
5.2.1. Estrutura das mantas.....	42
5.2.2. Presença de prata nas mantas.....	60
6. CONCLUSÕES	71
7. Bibliografia	72
8. ANEXOS	76

1. INTRODUÇÃO

O termo "eletrofiação" é derivado de "fiação eletrostática" e vem sendo usado recentemente (desde aproximadamente 1994 (DOSHI, SRINIVASAN e RENEKER, 1995)). Porém, a idéia fundamental por trás deste método é bem mais antiga e data do século 18. Em 1745, Bose descreveu aerossóis gerados pela aplicação de altos potenciais elétricos a gotículas de fluidos (BOSE, 1745). Mais tarde, em meados da década de 30, foi publicada uma série de patentes descrevendo uma instalação experimental para a produção de filamentos de polímero usando força eletrostática (ADANUR e LIAO, 1998). A partir de 1980, o processo de eletrofiação ganhou mais atenção provavelmente por causa do interesse em nanotecnologia.

Um dos princípios da nanotecnologia é que a redução das dimensões de um material implica em novas propriedades. Em partículas ou filmes semicondutores, novas funções ópticas e eletrônicas aparecem. Já em materiais magnéticos, superparamagnetismo é observado (BEAN e LIVINGSTON, 1959). Em partículas catalíticas de metal, a redução no diâmetro para alguns nanômetros geralmente está relacionada a mudanças na estrutura cristalina e na topologia da superfície. Essas mudanças têm consequências imediatas no comportamento de adsorção, atividade catalítica e seletividade, por exemplo (DANIEL e ASTRUC, 2004). A nanoescala é útil também para sistemas biológicos, pois as dimensões de proteínas, bactérias, vírus estão dentro desta faixa de tamanho.

Sistemas estruturados são promissores para diversas aplicações, como o transporte e liberação de drogas e agentes ativos em organismos, engenharia de tecidos, modificação da superfície de implantes e tratamento de ferida (BOUDRIOT, DERSCH, *et al.*, 2006). Em praticamente todas essas aplicações, assim como em aplicações microeletrônicas, armazenamento de energia, nanopartículas e nanotubos de carbono estão em evidência. Nanobastonetes de metal, óxidos, semicondutores e nanofibras de polímeros têm ganhado importância apenas recentemente (HUYNH, DITTMER e ALIVISATOS, 2002).

As aplicações tecnológicas do método incluem desde filtros, baterias, membranas semipermeáveis, até liberação gradual de fármacos e revestimentos para pele humana (PHAM, SHARMA e MIKOS, 2008).

Apesar de ser promissora, a técnica possui uma limitação: a baixa produtividade. Em geral, a vazão utilizada é da ordem de 1ml/h para que as fibras formadas sejam homogêneas, pois

vazões mais altas resultam em fibras mais grossas (LI e XIA, 2004). Além disso, é mais comum a utilização de soluções de polímeros ao invés de polímeros fundidos, ou seja, com a evaporação do solvente da solução, a quantidade de material obtido é ainda menor.

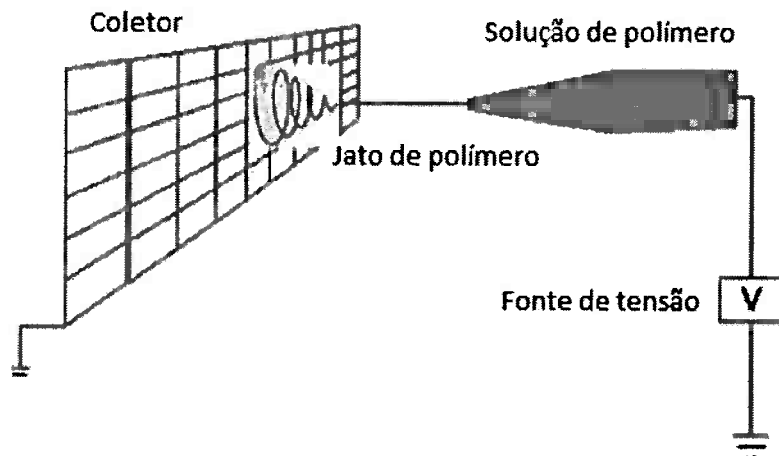
2. REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1. Eletrofiação

A princípio, a eletrofiação parece ser uma técnica muito simples e de fácil controle para a produção de fibras com dimensões na escala nanométrica.

Em um ensaio típico em laboratório de eletrofiação, uma solução de polímero ou polímero fundido é bombeado através de um capilar com um bico ou agulha de diâmetro de ordem milimétrica (HONG, 2007). Além de transferir material, a agulha tem a função de servir como um eletrodo, no qual um campo elétrico da ordem de 10 kV é aplicado (HUANG, ZHANG e KOTAKI, 2003). Devido à alta intensidade do campo elétrico, deve-se tomar cuidado para não tocar nas partes carregadas eletricamente. A corrente que passa pelo sistema pode variar de centenas de nanoampéres até microampéres. O substrato no qual as fibras eletrofiadas serão coletadas é colocado em contato com o outro eletrodo e o alinhamento dos eletrodos pode ser tanto horizontal quanto vertical, sendo este último possível nos dois sentidos (GREINER e WENDORFF, 2007). A Figura 1 ilustra os componentes básicos para realizar a eletrofiação.

Figura 1 - Esquema dos componentes básicos para o processo de eletrofiação



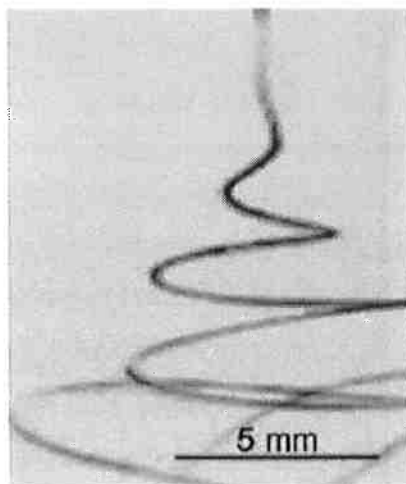
Fonte: Adaptado de (HUANG, ZHANG e KOTAKI, 2003)

A voltagem aplicada causa, na ponta do bico ou da agulha, uma deformação na gota da solução de polímero na forma de cone. Se voltagens maiores forem aplicadas, um jato é formado a partir da gota deformada, que se move em direção ao outro eletrodo e se torna mais estirada durante o processo. Neste percurso, o solvente evapora (ou o fundido solidifica) e fibras sólidas com diâmetros variando de micrômetros até nanômetros são precipitadas com velocidades altas, de 40 m/s ou mais, no outro eletrodo (YARIN, KOOMBHONGSE e RENEKER, 2001). Como há evaporação do solvente, em alguns casos, é recomendado realizar o processo em uma capela com ventilação, por exemplo, para evitar desconforto pelo odor ou até mesmo riscos à saúde devido à inalação dos vapores. No caso de polímero fundido, é preciso trabalhar com temperaturas mais altas que a ambiente, além do processo necessitar ser realizado com vácuo. Pela simplicidade de se trabalhar com soluções ao invés de polímero fundido, estas são bem mais estudadas (LARRONDO e MANLEY, 1981).

Agora, com um olhar mais de perto, fica claro que o processo de eletrofiação é muito complexo para entender. O jato, por exemplo, segue um caminho direto para o outro eletrodo apenas por uma certa distância, e muda sua aparência significativamente. O jato se move lateralmente e forma uma série de espirais que se abrem, adquirindo a aparência de um cone que se abre em direção ao outro eletrodo (RENEKER, YARIN, *et al.*, 2000). A Figura 2 ilustra a instabilidade do jato de polímero. Um outro fenômeno que eventualmente ocorre durante a eletrofiação é a ramificação das fibras, quando um novo jato de polímero é gerado a

partir de um jato primário, reduzindo o diâmetro das fibras formadas (GREINER e WENDORFF, 2007).

Figura 2 - Fotografia em alta velocidade evidenciando a instabilidade do jato de polímero



Fonte: Adaptado de (YARIN, KOOMBHONGSE e RENEKER, 2001)

É comum a formação de gotas no meio das fibras, como pérolas em um cordão, também chamadas de “*beads*”. Também, as fibras podem não ser circulares na seção transversal, mas apresentar-se em forma de fita. As formas e dimensões das fibras dependem de uma série de fatores, como propriedades do próprio polímero (massa molecular, distribuição de massa molecular, temperatura de transição vítrea, solubilidade), assim como propriedades da solução de polímero (viscosidade, viscoelasticidade, concentração, tensão superficial, condutividade elétrica). A pressão de vapor do solvente e a umidade relativa do ambiente também podem influenciar nos resultados. Além disso, as propriedades do substrato, a taxa de injeção da solução, o campo elétrico e a geometria dos eletrodos são fundamentais na formação das fibras (GREINER e WENDORFF, 2007).

2.1.1. Escolha do sistema e parâmetros

Teoricamente, quase todos os polímeros solúveis ou fusíveis podem ser eletrofiados, desde que parâmetros moleculares (solubilidade, temperatura de transição vítrea, ponto de fusão, velocidade de cristalização, pressão de vapor do solvente, pH) e de processo (concentração, condutividade elétrica, tensão superficial, taxa de alimentação, distância entre os eletrodos e geometria, temperatura, umidade relativa) sejam ajustados corretamente. Devido à

complexidade da técnica, conhecimento empírico é importante, mas modelos teóricos estão sendo cada vez mais desenvolvidos e usados para ajudar a prever as dimensões e estruturas das fibras. Na escolha do sistema, o tipo de polímero é geralmente a primeira consideração, e é escolhido de acordo com as propriedades desejadas nas fibras e os parâmetros da eletrofiação necessários. Na maioria dos casos, desejam-se fibras insolúveis, eletricamente condutoras, resilientes, adesivas, seletivamente reativas, por exemplo (GREINER e WENDORFF, 2007).

Em geral, observam-se fibras mais uniformes e cilíndricas e com diâmetro maior com o aumento da concentração de polímero na solução. A morfologia da fibra comumente pode ser direcionada para cilíndrica com uma mistura de solventes apropriada (solvente com alto ponto de fusão/solvente com baixo ponto de fusão). Em baixas concentrações, fibras mais finas são formadas, com gotas ao longo do eixo da fibra. Se a solução for muito diluída, a formação de fibras não é observada. A concentração de polímero na solução tem forte relação com a viscosidade. Liu e Hsieh notaram em seus experimentos que nas soluções com viscosidades muito baixas, o jato de polímero se quebrava em gotículas, impedindo a formação de fibras (LIU e HSIEH, 2002). Viscosidades apropriadas de solventes variam de dezenas a centenas de mPa.s^{-1} . Ao aumentar a concentração de polímero, aumenta-se também a chance de ocorrer entrelaçamento das cadeias poliméricas (COSTA).

A formação de gotas pode ser evitada aumentando-se a condutividade elétrica da solução. Isso pode ser feito através da adição de um sal, álcool ou polímero condutor na solução. Ao obter um melhor transporte de cargas na solução, estas ficam mais orientadas, o que promove redução do diâmetro das fibras também. A condutividade elétrica em solventes orgânicos varia de 10^{-9} a $10^{-6} \text{ mSiemens.cm}^{-1}$ (FONG, CHUN e RENEKER, 1999).

Outra maneira de evitar gotas nas fibras é reduzindo-se a tensão superficial da solução. Com isso, a voltagem aplicada necessária para a formação do jato é menor (COSTA). Voltagens mais altas fazem com que mais material seja ejetado em um mesmo jato, aumentando o diâmetro das fibras (DEMIR, YILGOR, *et al.*, 2002). A tensão superficial de soluções orgânicas é usualmente aproximadamente 30mN.m^{-1} e pode ser alterada com a adição de agentes surfactantes (YAO, HAAS, *et al.*, 2003).

A polaridade dos eletrodos, o uso de corrente contínua ou alternada comumente não influenciam muito nos resultados, porém Kessick et al.(2004) observou maiores orientação (em PEO) e densidade (em carboximetilcelulose) de fibras ao usar corrente alternada. Já em

outro estudo, observou-se diferentes morfologias de PA ao usar diferentes polaridades (TSAI e SCHREUDER-GIBSON, 2003).

A distância de trabalho ou distância entre a agulha e o coletor pode influenciar no diâmetro e morfologia das fibras. Em geral, distâncias de trabalho maiores implicam em diâmetro de fibra menor. Vale ressaltar que se a distância de trabalho for muito pequena, o solvente não evapora, comprometendo a formação das fibras (SILL e VON RECUM, 2008).

Da mesma maneira, se o fluxo de solução for muito alto, o solvente não evapora por completo, pois os jatos formados são mais grossos. Fluxos mais baixos geralmente produzem fibras mais finas (LI e XIA, 2004).

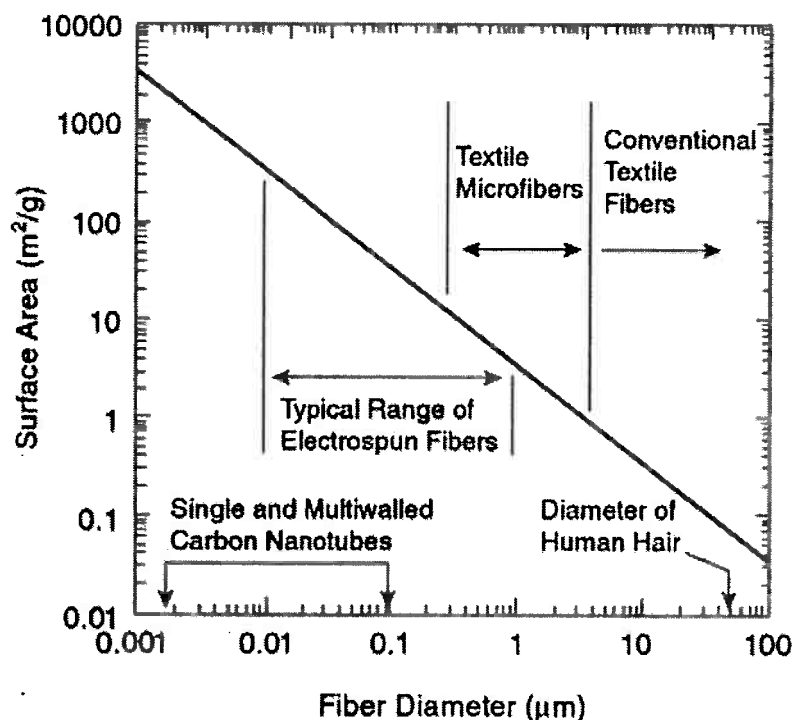
Embora o uso de soluções de polímeros permita a obtenção de fibras com diâmetro relativamente pequeno, a produtividade é moderada para soluções com concentrações entre 1 e 20%, em peso. Além disso, a evaporação do solvente pode impedir o processo e destruir as fibras em desenvolvimento, formando filmes. Uma alternativa para isso seria o uso de polímero fundido para eletrofiação. Porém, isso gera fibras com diâmetro médio maior que 1 micron e uma grande distribuição de diâmetros, devido a alta viscosidade dos polímeros fundidos. Isso requer separação maior dos eletrodos e, com isso, campos elétricos maiores. Em condições atmosféricas normais, os campos elétricos muito fortes oferecem perigo de choque elétrico. Variação da atmosfera e da umidade relativa podem influenciar no processo. Ao realizar o processo no vácuo, permite-se a eletrofiação com campos elétricos maiores (LYONS, LI e KO, 2004).

Apesar de todas essas considerações, não é possível fazer recomendações gerais para determinadas concentrações e a consequente viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial, pois os valores ideais para esses parâmetros variam de sistema para sistema.

2.1.2. Aplicações

Devido às propriedades excepcionais das fibras nanométricas, as mantas obtidas através de eletrofiação podem ser utilizadas em diversas aplicações. Uma das principais características das fibras nanométricas é a alta superfície específica. A Figura 3 mostra como a superfície específica varia com o diâmetro das fibras.

Figura 3 - Dependência da superfície específica com o diâmetro de fibra



Fonte: (SCHREUDER-GIBSON, GIBSON, *et al.*, 2002)

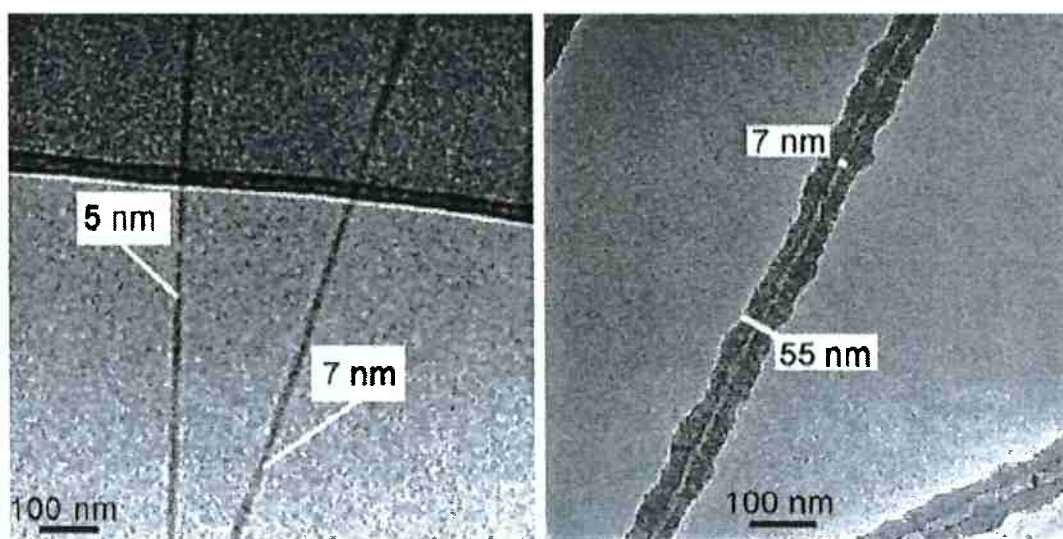
Além da superfície específica, a resistência das fibras e o tamanho dos poros também são influenciados pelo diâmetro das fibras e são explorados nas aplicações.

2.1.2.1. Fibras ocas

Utilizando-se fibras de polímero eletrofiadas como modelo, fibras ocas podem ser formadas através de um processo chamado de TUFT (*tubes by fiber templates* - tubos por modelos de fibra). Neste processo, fibras de polímero biodegradável ou solúvel (modelo) são revestidas por polímero, metal ou outro material de interesse. Após isso, é feita a extração ou degradação das fibras-modelo de polímero, formando fibras ocas, cujo interior é formado pelo negativo das fibras modelo e possuem topologia da superfície controlada pelas mesmas. É possível introduzir materiais funcionais nas fibras ocas a partir das fibras-modelo. Estas fibras

possuem razão de superfície/volume muito alta (WENDORFF, AGARWAL e GREINER). A Figura 4 ilustra a formação de fibras ocas. Na parte esquerda, duas fibras modelo são formadas (5 e 7nm). Na parte direita, a fibra oca é formada (55nm) com a fibra de 7nm gerando seu interior.

Figura 4 - Esquerda: Micrografia feita por MET de fibras modelo eletrofiadas. Direita: Micrografia feita por MET de fibras ocas formadas a partir das fibras modelo



Fonte: (HOU, JUN, *et al.*, 2002)

2.1.2.2. Filtros

Sabe-se que a filtração de água e ar é de enorme importância para a humanidade e que quanto mais partículas filtradas, melhor. A eficiência da filtração depende basicamente de 3 fatores, que são a porosidade (razão do volume de poros pelo volume total), o tamanho médio de poro (ou se necessário, a distribuição do tamanho de poros) e a superfície específica. Estes parâmetros determinam a difusão de fluido através das fibras e a resistência ao fluxo. Em geral, é necessário que as dimensões dos poros e canais do material filtrante sejam ajustados de acordo com as dimensões das partículas a serem filtradas (GREINER e WENDORFF, 2007).

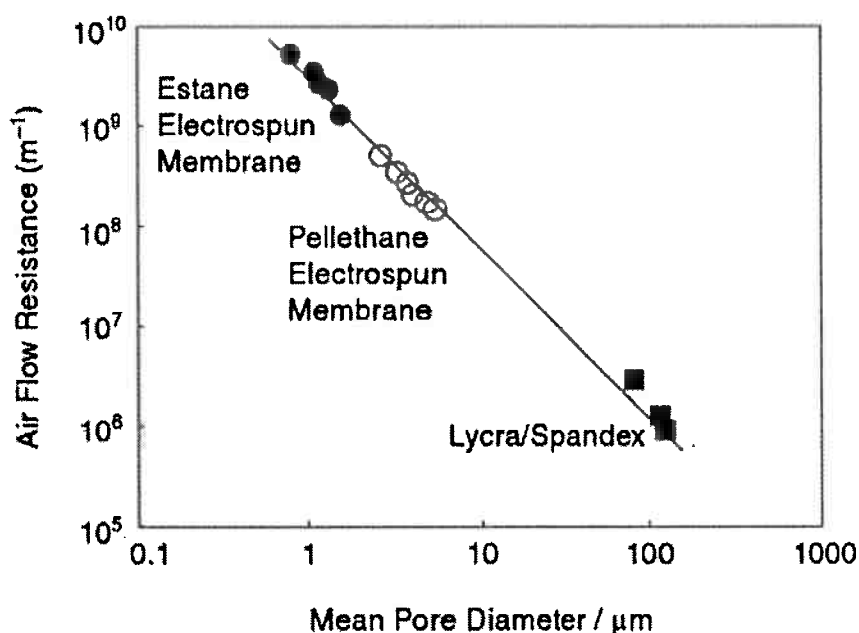
Para aumentar a eficiência da filtração, pode-se aumentar a superfície específica e diminuir o tamanho médio de poro. Isso é atingido pelo simples fato de reduzir o diâmetro das fibras (GRAHAM, OUYANG, *et al.*, 2002). Outras alternativas incluem carregar eletrostaticamente as nanofibras, permitindo a atração eletrostática de partículas, e recobrir as fibras com algum agente quimicamente seletivo ou filtros moleculares. Isso permite a detecção e filtração de agentes de armas químicas e biológicas, por exemplo (GRAHAM, 2002).

2.1.2.3. Têxteis

Os têxteis convencionais utilizam fibras de escala micrométrica e podem ter suas propriedades melhoradas incorporando as nanofibras. Aplicando finas camadas das mantas de nanofibras nos têxteis, pode-se aumentar drasticamente a resistência ao vento, a permeabilidade de vapor d'água e o isolamento térmico.

A resistência ao vento, por exemplo, pode ser aumentada em cinco ordens de grandeza ao reduzir o diâmetro de poro de 100 microns para 1 micron. Isso pode ser feito substituindo as fibras convencionais de aproximadamente 10 microns por nanofibras eletrofiadas da ordem de 100nm (SCHREUDER-GIBSON, GIBSON, *et al.*, 2002). A Figura 5 ilustra a relação da resistência ao vento com o tamanho de poro.

Figura 5 - Dependência da resistência ao vento com o tamanho de poro de membranas



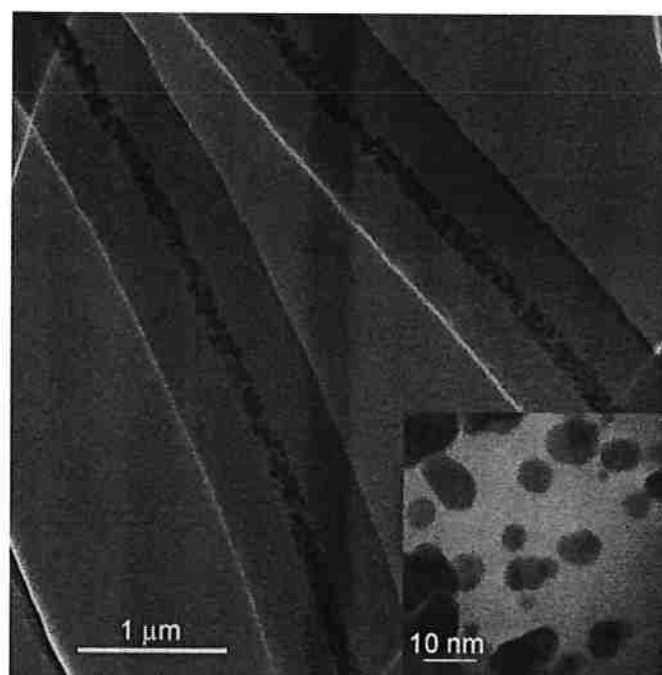
Fonte: (SCHREUDER-GIBSON, GIBSON, *et al.*, 2002)

Da mesma maneira, o isolamento térmico dos têxteis também melhora com a diminuição do diâmetro das fibras. Além disso, é possível dar aos têxteis a característica de impermeabilidade a líquidos e a alimentos, a de proteção contra bactérias (WENDORFF, AGARWAL e GREINER).

2.1.2.4. Catalisadores

O uso de nanofibras de polímero com nanopartículas metálicas de platina, paládio e ródio, por exemplo, já foi estudado. Para produzir esses catalisadores fibrosos, eletrofia-se uma solução de polímero contendo sais metálicos como precursores. Em seguida, reduz-se os sais, seja termicamente ou com um agente redutor. A vantagem de ter essas nanopartículas metálicas é que esses metais geralmente são caros e assim podemos reduzir a quantidade de metal utilizado, mantendo a eficiência, pois a superfície específica é aumentada fortemente (DEMIR, GULGUN, *et al.*, 2004). A Figura 6 mostra fibras carregadas com partículas metálicas catalíticas.

Figura 6 - Micrografia feita por MEV de fibras contendo partículas catalíticas metálicas. No canto inferior direito: Micrografia feita por MET das partículas catalíticas



Fonte: (GREINER e WENDORFF, 2007)

Também é possível a incorporação de enzimas nas fibras, que podem ser quimicamente ligadas às fibras eletrofiadas ou dispersadas na solução que vai ser eletrofiada (XIE e HSIEH, 2003).

2.1.2.5. Aplicações biomédicas

Proteínas, vírus e bactérias possuem dimensões nanométricas e a maioria dos tecidos e órgãos é constituída por estruturas de nanofibras. Por isso, as nanofibras de polímero podem ser utilizadas em diversas aplicações na medicina e farmácia (GREINER e WENDORFF, 2007).

2.1.2.5.1. Engenharia de tecidos

A regeneração de tecidos é o principal objetivo nessa área, que podem ser desde cartilagens, ossos e pele até vasos sanguíneos e tecidos do coração e pulmão (LANGER e VACANTI, 1993). Com a utilização de uma matriz suporte, é possível a introdução de células tronco, que nela migram e se proliferam de forma a reproduzir a estrutura tridimensional do tecido a ser substituído. A matriz deve possuir biocompatibilidade, ser biodegradável, possuir morfologia, porosidade e resistência mecânica que permita reproduzir a estrutura e a função do tecido da melhor maneira possível até que as células implantadas formem uma nova matriz (ALBERTS, BRAY, *et al.*, 1994).

2.1.2.5.2. Tratamento de feridas

A utilização de membranas de nanofibras pode ser muito útil no tratamento de feridas, queimaduras e escoriações. Estudos mostraram que as feridas são curadas de forma rápida e sem complicações, além de evitar a formação de cicatrizes, ao cobri-las com uma membrana de nanofibras de polímero biodegradável (BOLAND, WNEK, *et al.*, 2001) (MARTINDALE, 2000).

Adicionalmente, os poros das membranas são pequenos o suficiente para impedir a entrada de bactérias, enquanto permitem a passagem de gases e líquidos. Podem ser incorporados antissépticos e antibióticos na membrana (KATTI, ROBINDON, *et al.*, 2004).

Foram desenvolvidos processos nos quais a membrana é eletrofiada diretamente na área da pele afetada (SMITH e RENEKER, 2001). Um aparelho portátil é mostrado na Figura 7.

Figura 7 - Aparelho portátil para eletrofição de curativo para feridas. No canto superior esquerdo: fibras de PEO eletrofiadas a partir de solução aquosa na mão de uma pessoa



Fonte: (GREINER e WENDORFF, 2007)

2.1.2.5.3. Transporte e liberação de drogas

Neste tipo de aplicação, a estrutura suporte de nanofibras deve desempenhar várias funções, como proteger a droga contra decomposição, controlar a liberação da droga da forma mais constante possível, permear certas membranas e liberar a droga somente no alvo correto. Em alguns casos, pode ser necessário que haja uma maneira de iniciar a liberação da droga através de um estímulo, seja ele externo ou interno (GREINER e WENDORFF, 2007).

As maneiras de incorporar a droga na estrutura suporte incluem:

- Droga na forma de partículas, ligadas à superfície das fibras da estrutura;
- Droga e estrutura na forma de fibras entrelaçadas;
- Droga integrada ao material da estrutura para formar um único tipo de fibra;
- Droga encapsulada em tubos do material da estrutura eletrofiados (HUANG, ZHANG e KOTAKI, 2003).

3. OBJETIVO

Estudar o uso de solução compósita de PHB e PE-b-PEG com partículas de prata na formação de fibras por eletrospinning.

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais utilizados

4.1.1. Prata

A prata vem sendo utilizada em áreas biomédicas devido à sua ação biocida, ou seja, que mata o microorganismo alvo. Existem alguns mecanismos para explicar a ação da prata. Primeiro, a prata interage com enzimas e proteínas responsáveis pela respiração e transporte de nutrientes da bactéria na membrana celular e dentro da célula. Em seguida, a prata interage com o DNA, inibindo a divisão celular. As partículas de prata também ficam na membrana celular, alterando sua funcionalidade (KIM, KIM, *et al.*, 2005). Além disso, a prata é atóxica em baixas concentrações para o ser humano. Ao utilizar a prata na forma nanométrica, aumenta-se a superfície específica e consequentemente, potencializa-se sua ação bactericida (SANTOS, 2010).

4.1.2. PHB

O PHB é o principal polímero da família dos PHAs (poliésteres produzidos por microorganismos a partir de vários substratos de carbono) (BORDES, POLLET e AVÉROUS, 2009) e é o polímero biodegradável mais conhecido. Sua produção é feita através de um processo de fermentação bacteriana, o que o torna relativamente caro (CHIELLINI e SOLARO, 1996).

O alto custo de produção limita as aplicações do PHB. No entanto, por ser biocompatível, este pode ser utilizado em aplicações médicas sem prejuízo por se tratar de aplicação de ponta (BRITO, AGRAWAL, *et al.*, 2011).

Termoplástico, semicristalino, resistente à água, estável à radiação ultravioleta, com propriedades mecânicas semelhantes ao do polipropileno (BASTIOLI, 2005), o PHB também apresenta baixa permeabilidade a gases (PARRA, ROSA, *et al.*, 2011).

4.1.3. PE-b-PEG

Este copolímero anfifílico em bloco vem sendo utilizado em pesquisas biomédicas, mais especificamente no tratamento de tumores através do transporte e liberação de drogas (OERLEMANS, 2013). Usando micelas poliméricas com ligantes específicos, pode-se aumentar a seletividade para células tumorais (OERLEMANS, BULT, *et al.*, 2010). Com isso, consegue-se o transporte intracelular das drogas, diminuindo a toxicidade e efeitos colaterais quando comparados com outros tipos de micelas sem um alvo específico ou com a quimioterapia sistêmica (TORCHILIN, 2008)

4.2. Métodos

4.2.1. Preparação das soluções

Foram utilizados PHB ($M_w = 270000$ g/mol (ALMEIDA, 2011)) e PE-b-PEG ($M_n = 1400$ g/mol e 50 % m/m de óxido de etileno (SIGMA-ALDRICH)), ambos comprados e sólidos. Os polímeros foram dissolvidos usando-se clorofórmio como solvente e aquecendo-se em banho de óleo a 65°C, como mostra a Figura 8.

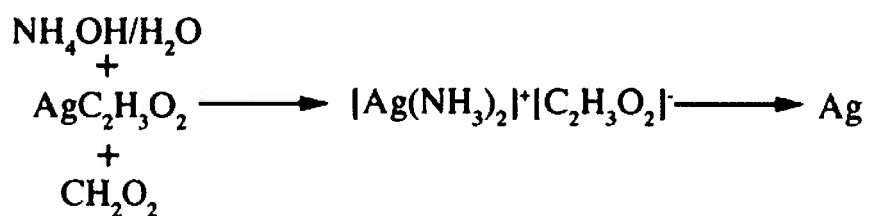
Figura 8 - Solução no banho de óleo a aproximadamente 65°C com agitador magnético



Fonte: Autor

A essa solução, foi adicionada uma solução de prata, produzida pelo Satoru Yoshida através do processo de Tollens modificado (WALKER e LEWIS, 2012). A Figura 9 representa o processo utilizado para a produção da solução de prata complexada, que após evaporação do solvente fornece nanopartículas de prata metálica.

Figura 9 - Esquema da produção da solução de prata



Fonte: (WALKER e LEWIS, 2012)

As outras soluções foram preparadas a partir desta solução base. A Tabela 1 mostra as composições das soluções utilizadas no presente trabalho. As amostras foram pesadas utilizando uma balança analítica.

Tabela 1 - Composições e concentrações das soluções.

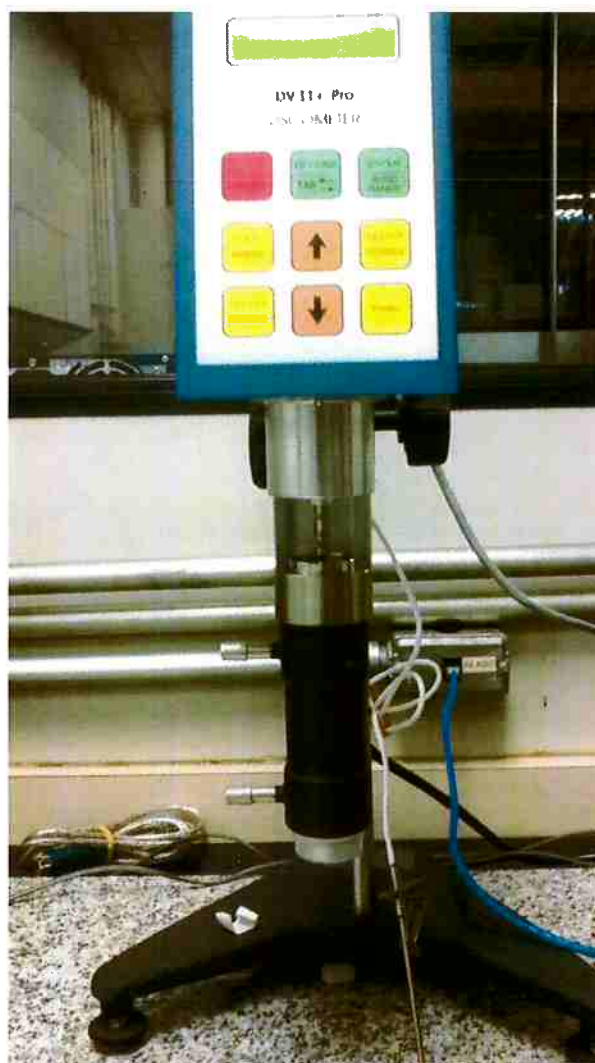
Amostra	PHB (g)	PE-b-PEG (g)	Solução Ag (ml)	Ag (g)	Clorofórmio (ml)	Concentração de PHB % (g/100ml)
1	4	0,45	2,1	0,46	27	12
2	3,48	0,39	1,8	0,4	37,8	8
3	3,03	0,34	1,6	0,35	45,2	6
4	2,63	0,30	1,4	0,3	60,9	4
5	2,29	0,26	1,2	0,26	109,3	2
6	1,15	0,13	0,6	0,13	110,9	1

Fonte: Autor

4.2.2. Viscosimetria

Para este trabalho, foi utilizado um viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+ Pro com auxílio do software RheoCalc. A Figura 10 ilustra o viscosímetro e o seu funcionamento é baseado na aplicação de um torque a um cilindro imerso na solução. Foram feitas diversas medidas em diferentes velocidades de rotação para determinar a viscosidade das soluções.

Figura 10 - Viscosímetro Brookfield, modelo DV-II+ Pro



Fonte: Autor

4.2.3. Eletrofiação

O aparato utilizado para a eletrofiação foi montado em conjunto com Helena Oyama e Nikolas Harada. Ela forneceu a bomba injetora e a fonte de alta tensão elétrica, enquanto ele forneceu a mangueira flexível e a agulha metálica. Ambos forneceram informações relevantes para o funcionamento do sistema como um todo.

O aparato consiste em uma bomba injetora, uma seringa, uma mangueira flexível, uma agulha metálica, um suporte para a agulha, uma placa de acrílico, papel alumínio e uma fonte de alta

tensão. A Figura 11 e a Figura 12 ilustram a bomba injetora e a fonte de alta tensão elétrica, respectivamente e a Figura 13 ilustra o conjunto todo montado para a eletrofiação.

Figura 11 - Bomba injetora



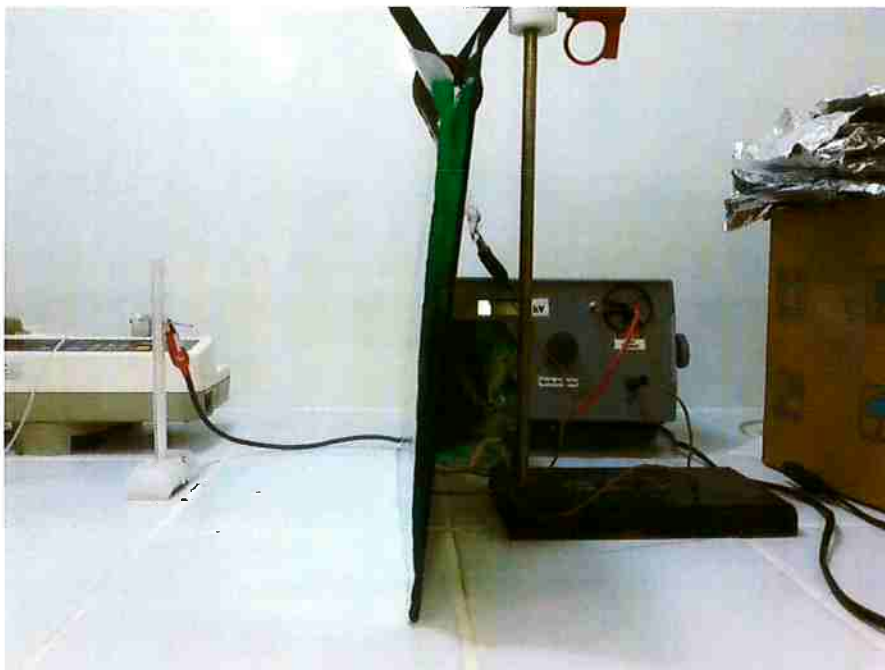
Fonte: Autor

Figura 12 - Fonte de alta tensão



Fonte: Autor

Figura 13 - Aparelhagem montada para a eletrofição



Fonte: Autor

A tensão aplicada foi mantida em aproximadamente 16kV e a distância entre a agulha e o coletor metálico foi de 15cm. O tempo de formação da manta foi de 10 minutos.

Após a formação das mantas, as mesmas foram secadas em estufa para retirar a umidade e o solvente e poder realizar ensaios de caracterização. A Figura 14 ilustra duas mantas eletrofiadas no mesmo substrato. A mancha branca na esquerda é uma manta recém-eletrofiada e a mancha mais escura na direita é uma manta eletrofiada depois de algumas horas. Devido à presença de prata e exposição à luz, as mantas escurecem com o tempo.

Figura 14 - Duas mantas eletrofiadas no mesmo substrato de alumínio. A mancha branca na esquerda é uma manta recém eletrofiada e a mancha amarronzada é uma manta eletrofiada após algumas horas



Fonte: Autor

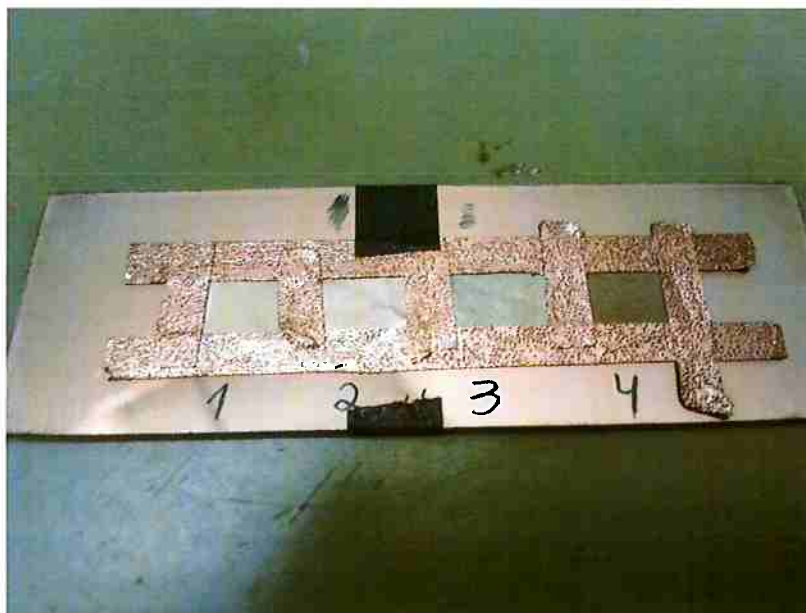
4.2.4. Microscopia óptica

As mantas foram analisadas em microscópio óptico de luz refletida, modelo Olympus BMax, e as micrografias foram feitas com auxílio do software Micrometrics SE Premium. Com este tipo de análise, é possível verificar a formação, ou não, de fibras e gotas, e identificar as dimensões das mesmas. Evitou-se o manuseio excessivo das mantas para não comprometer as fibras, por isso as mantas foram analisadas sobre o papel alumínio utilizado na eletrofição.

4.2.5. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

A microscopia eletrônica de varredura consiste na irradiação de um fino feixe de elétrons sobre uma área ou microvolume da amostra, que emite elétrons secundários, elétrons retroespalhados, elétrons Auger, raios-X característicos, fótons, etc. Estas emissões fornecem informações sobre a amostra como por exemplo composição, topografia da superfície e cristalografia. O microscópio eletrônico utilizado foi o Philips EDAX XL30. As amostras foram recortadas, presas com fita adesiva sobre as lâminas de vidro e recobertas de ouro. A Figura 15 ilustra uma lâmina contendo 4 amostras.

Figura 15 - Lâmina de vidro com 4 amostras, recobertos de ouro para análise por MEV



Fonte: Autor

4.2.5.1. Imagem por elétrons retroespalhados

Para identificar os elementos químicos presentes na amostra, utilizou-se da análise de imagem por elétrons retroespalhados. O sinal destes é resultado de colisões elásticas e inelásticas e é proporcional ao número atômico dos elementos químicos, gerando um contraste de composição. Também é possível obter informações topográficas da amostra e pode-se observar tanto a topografia quanto a composição numa mesma imagem.

4.2.6. Análise por energia dispersiva (EDS)

Na análise por energia dispersiva, um feixe eletrônico é incidido sobre a superfície da amostra. Com isso, os elétrons das camadas mais internas dos átomos são excitados, fazendo com que mudem de níveis energéticos. Quando um elétron ocupa essa posição inicial, é liberada uma energia característica com comprimento de onda no espectro dos raios-x. Essa energia pode ser medida com um detector instalado na câmara de vácuo do MEV. Os elétrons de cada tipo de átomo possuem energias diferentes, portanto pode-se identificar a composição da amostra.

5. RESULTADOS E DISCUSSÃO

5.1. Viscosidade

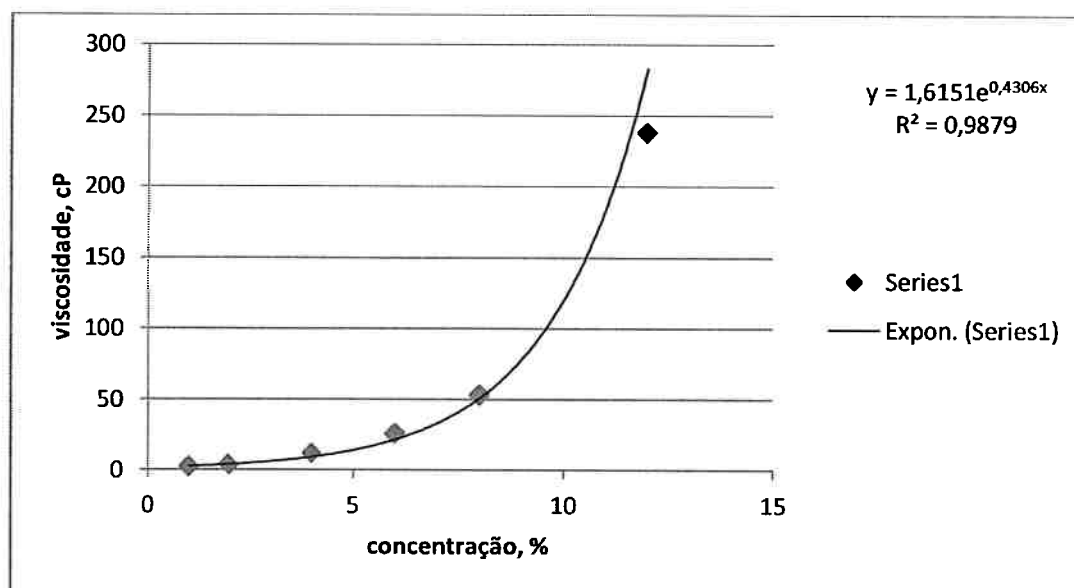
Antes de realizar as eletrofiaçãoes, as amostras foram submetidas a viscosimetria. Com o aumento da taxa de cisalhamento, observou-se diminuição da viscosidade - comportamento característico de fluidos pseudoplásticos - até atingir um mínimo estável. O valor mínimo foi o utilizado para a comparação. A Tabela 2 mostra as viscosidades de cada solução e a Figura 16 mostra a viscosidade em função da concentração da solução. Gráficos dos ensaios de viscosimetria de cada solução encontram-se na seção ANEXOS.

Tabela 2 - Viscosidades das amostras.

Amostra	Viscosidade (cP)
1	238
2	53
3	25,6
4	11,6
5	3,6
6	1,95

Fonte: Autor

Figura 16 - Gráfico da viscosidade em função da concentração das soluções e curva de tendência



Fonte: Autor

Através do gráfico da Figura 16, observa-se que a viscosidade se comporta de forma exponencial em função da concentração. Para concentrações muito baixas, a viscosidade se assemelha à do clorofórmio, usado como solvente nas soluções.

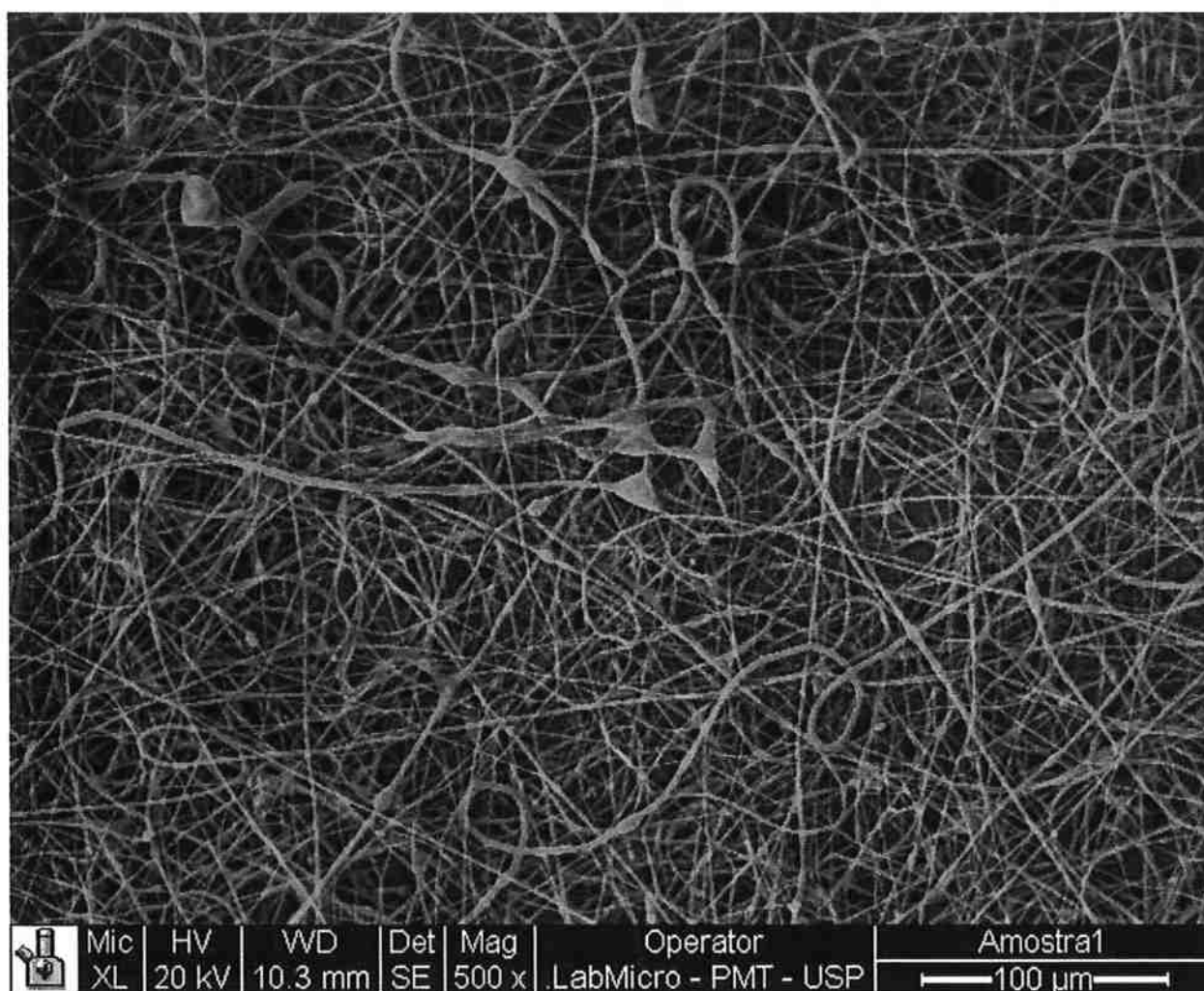
5.2. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

5.2.1. Estrutura das mantas

As amostras foram submetidas a MEV e foram obtidas diversas micrografias com diferentes aumentos para analisar a formação e morfologia das fibras.

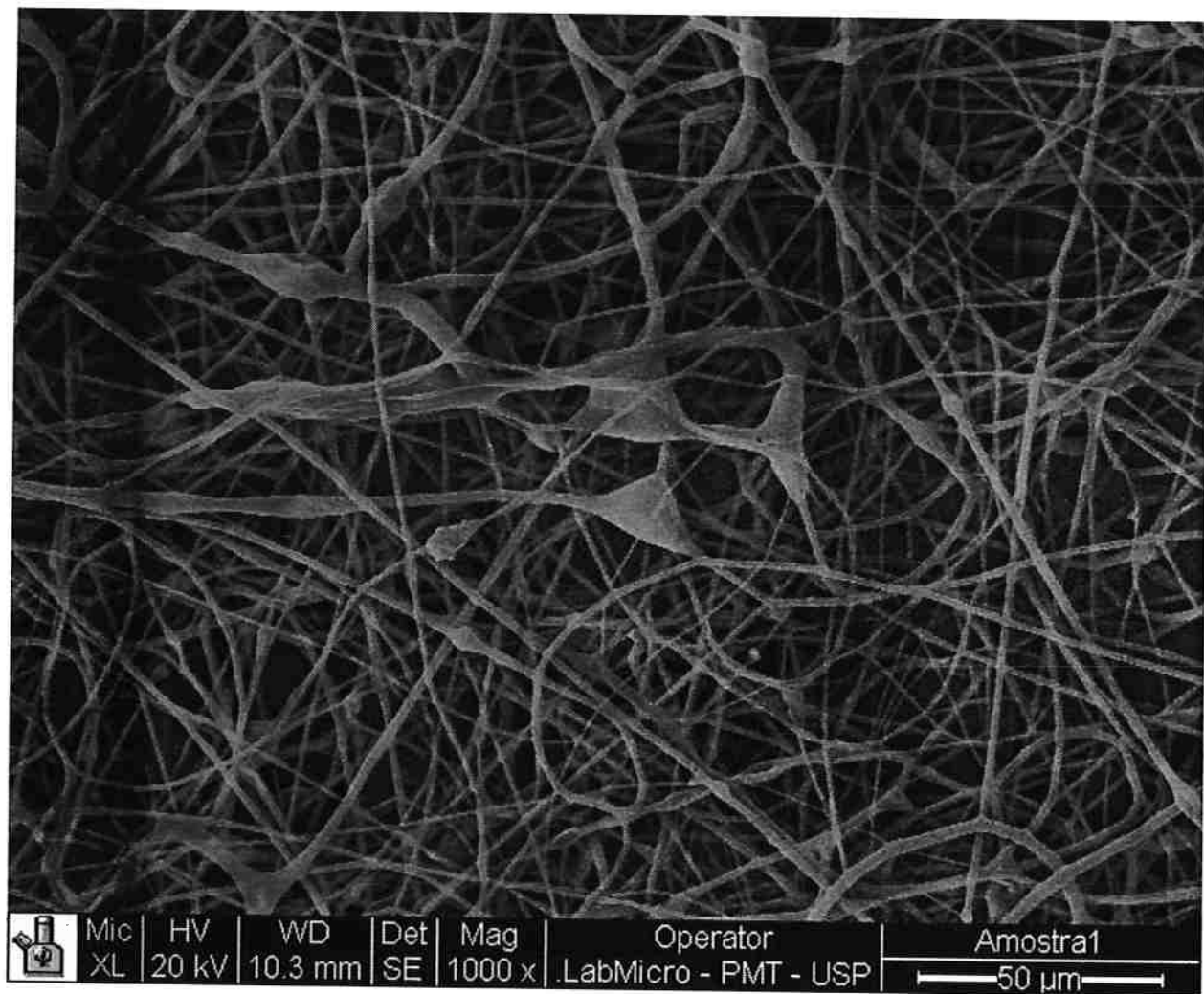
As Figuras 17-19 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 1.

Figura 17 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 500x de aumento no MEV



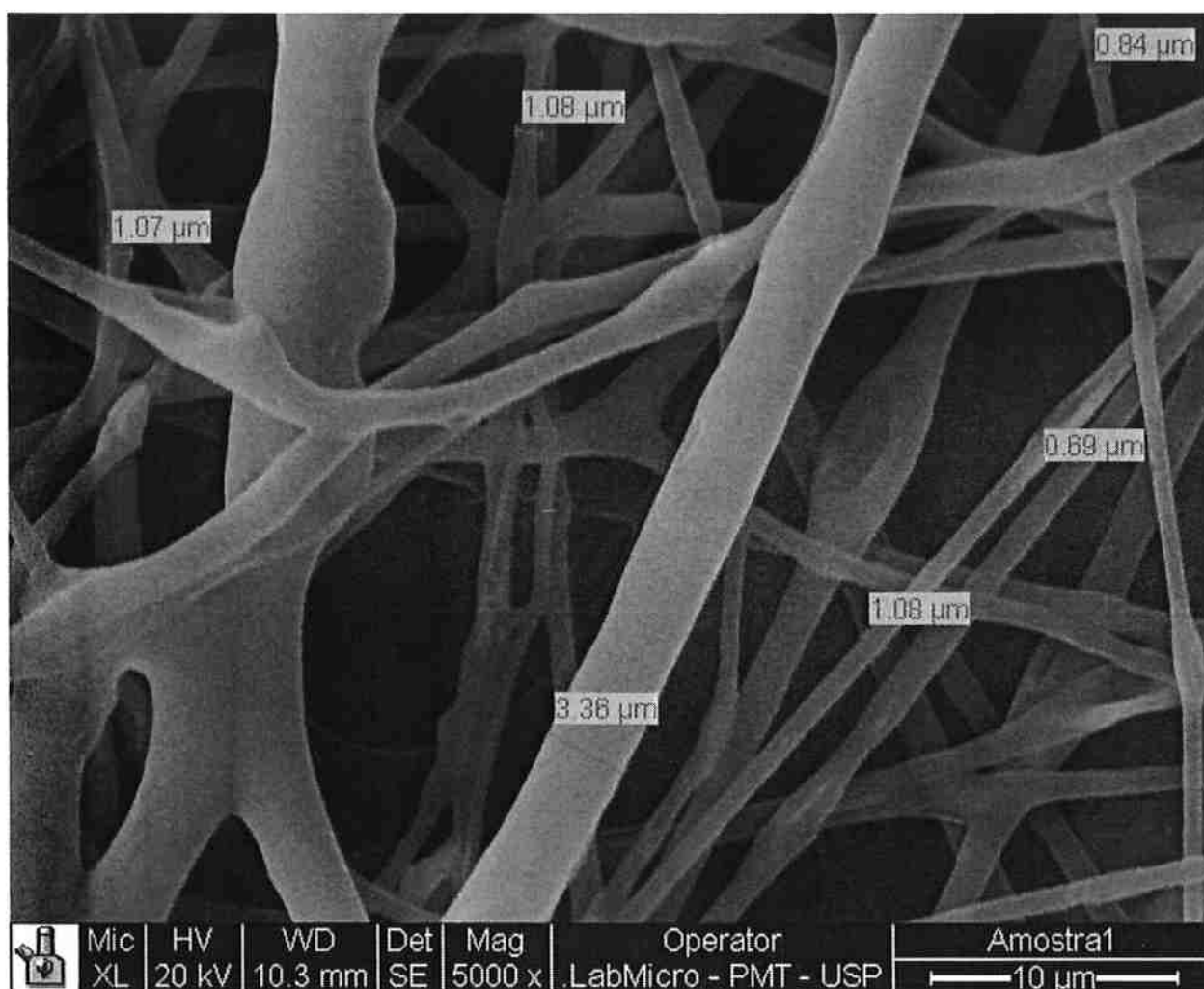
Fonte: Autor

Figura 18 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 19 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 5000x de aumento no MEV

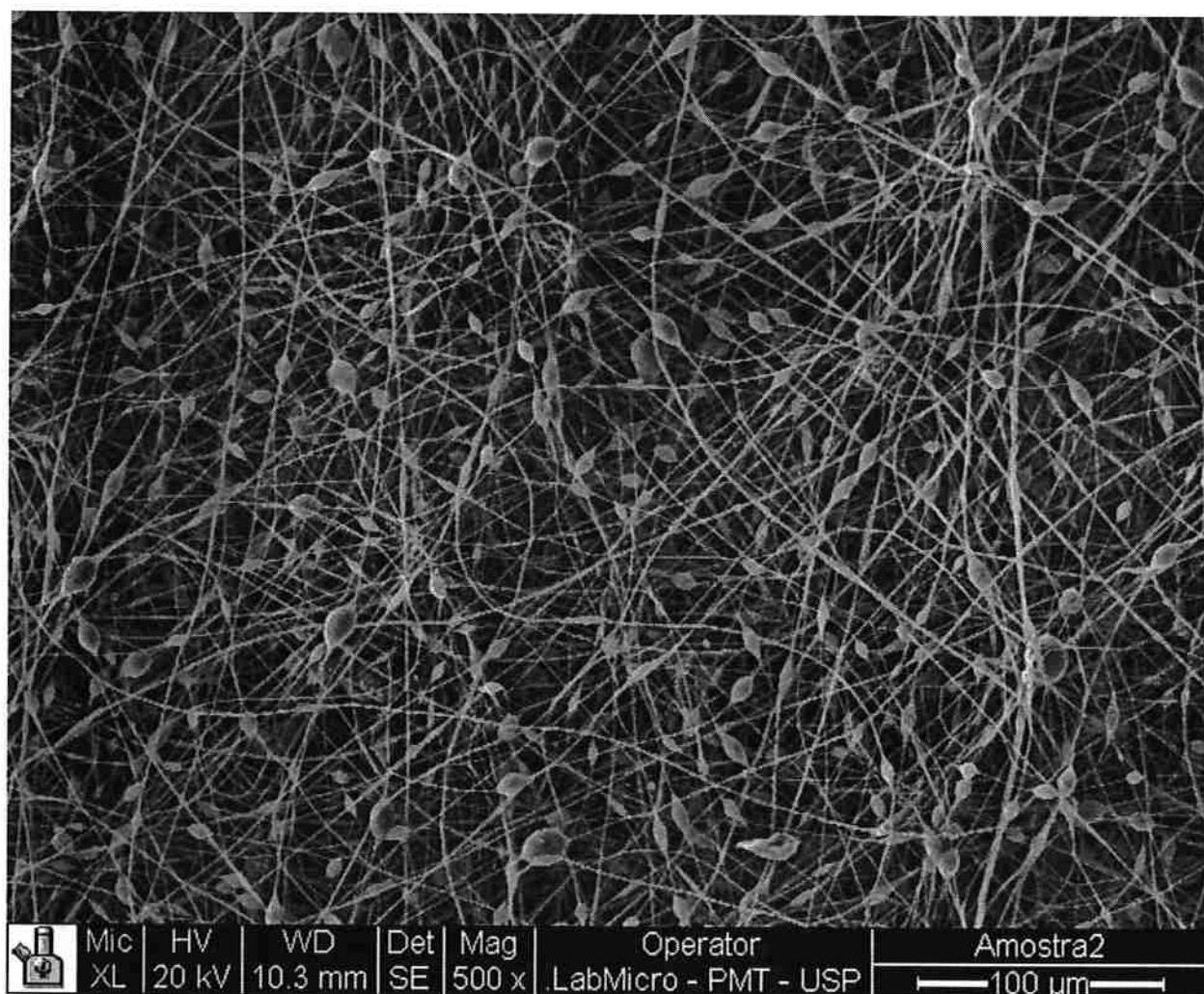


Fonte: Autor

Observa-se que houve formação de muitas fibras com poucas gotas e através da Figura 19 pode-se estimar um diâmetro médio de fibras de mais de 1 micron.

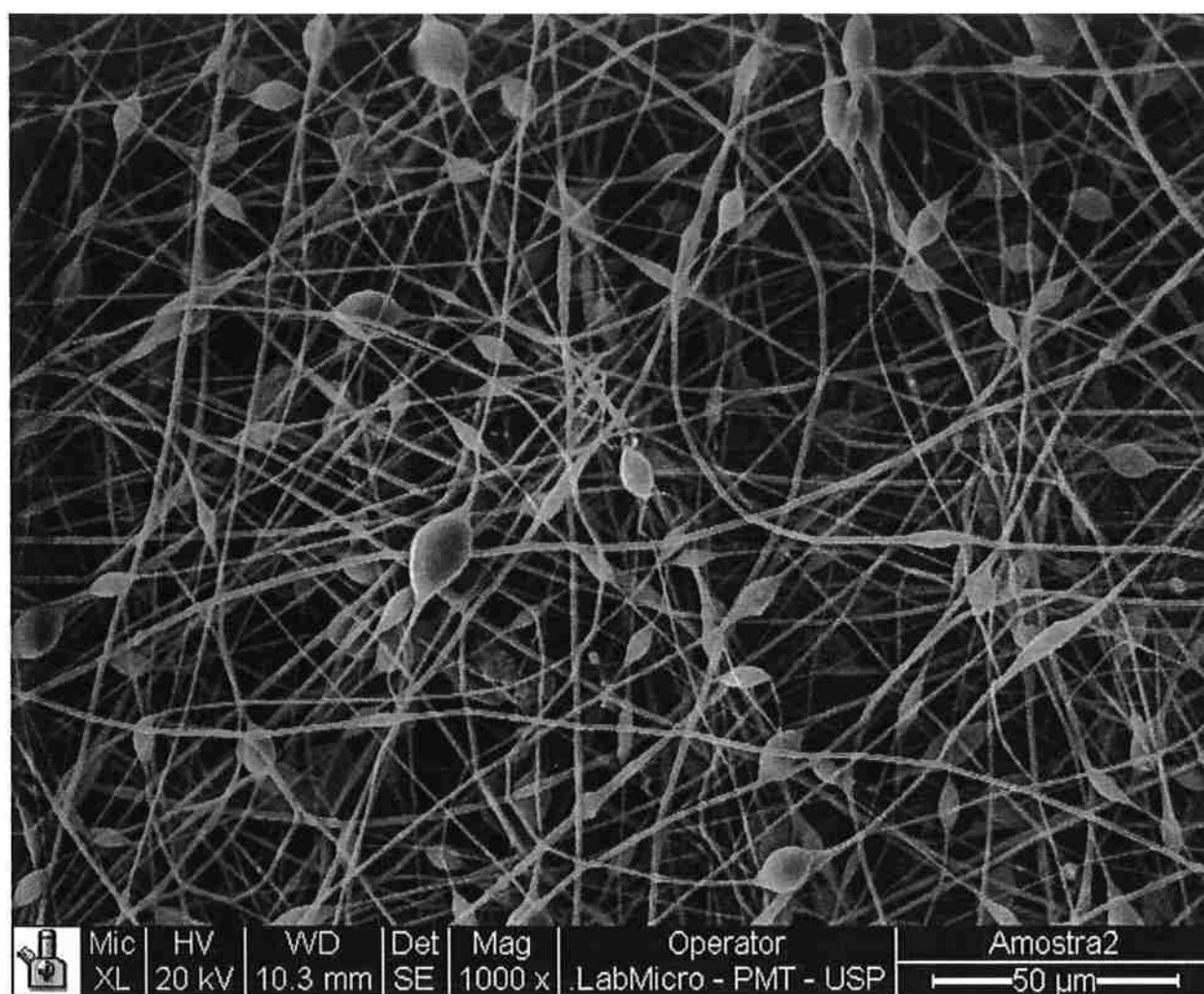
As Figuras 20-22 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 2.

Figura 20 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 500x de aumento no MEV



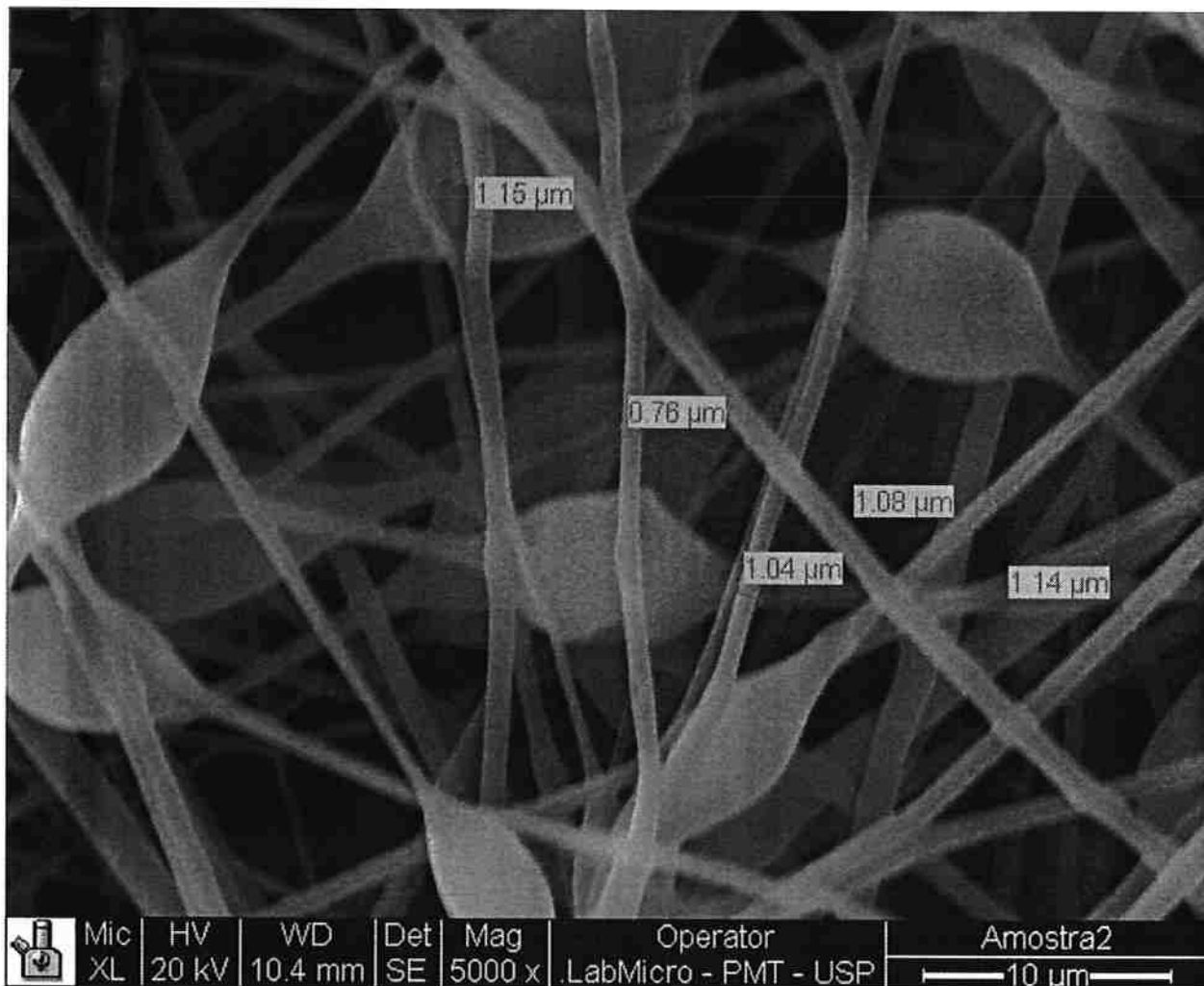
Fonte: Autor

Figura 21 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 22 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 5000x de aumento no MEV

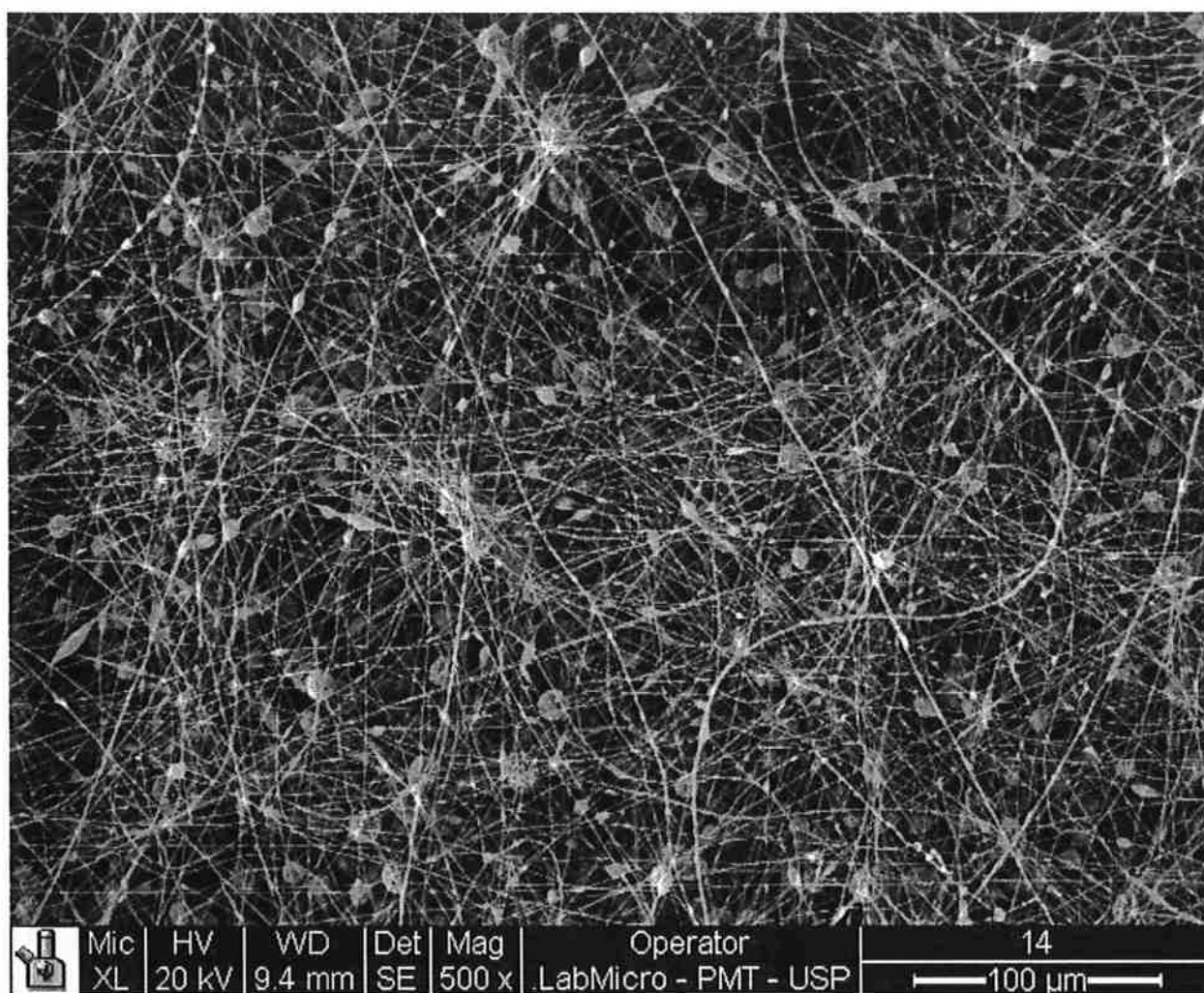


Fonte: Autor

A amostra 2 apresenta boa formação de fibras mais uniformes, porém apresenta gotas de formato alongado ao longo das fibras. O diâmetro médio é de aproximadamente 1 micron.

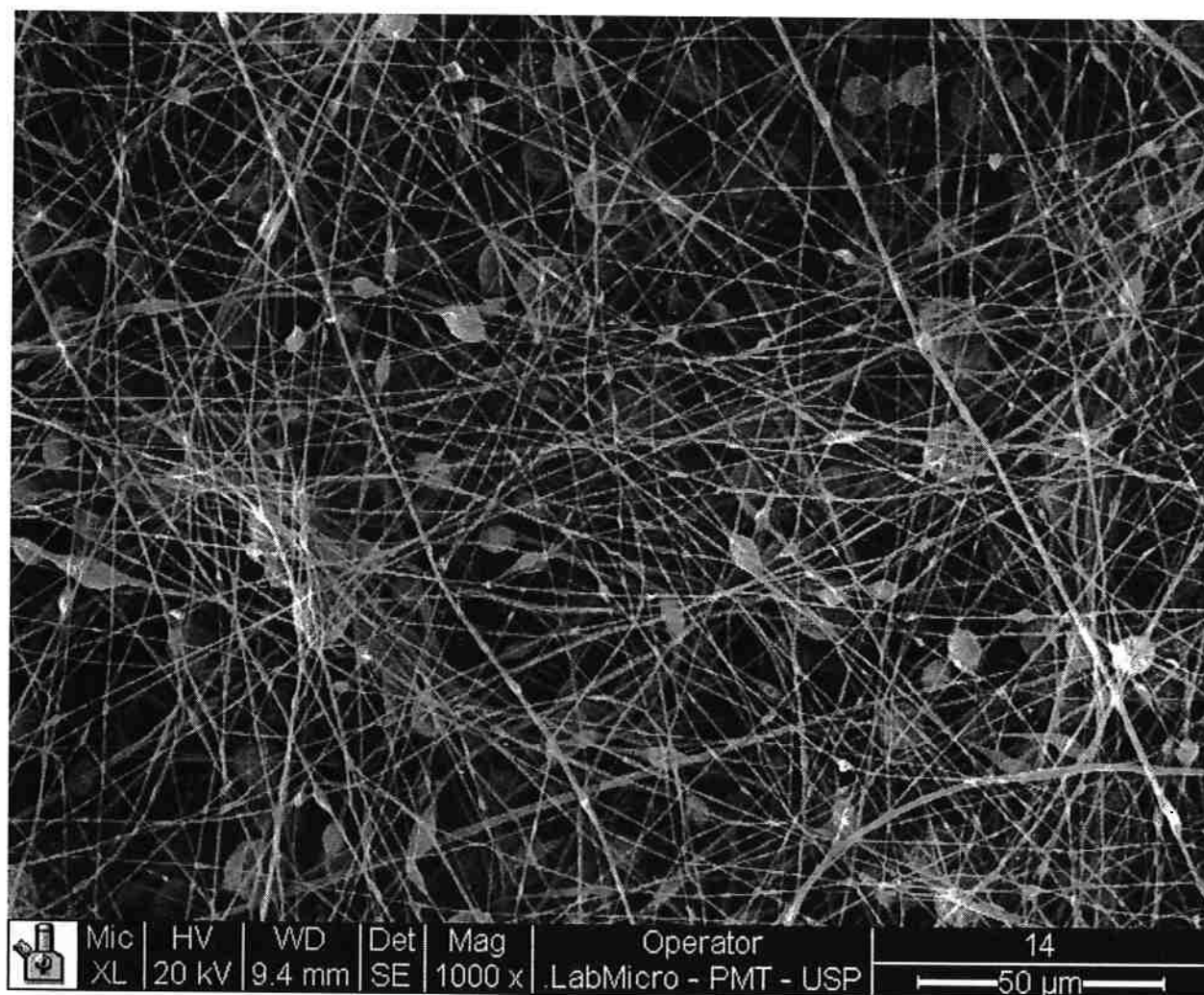
As Figuras 23-25 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 3.

Figura 23 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 500x de aumento no MEV



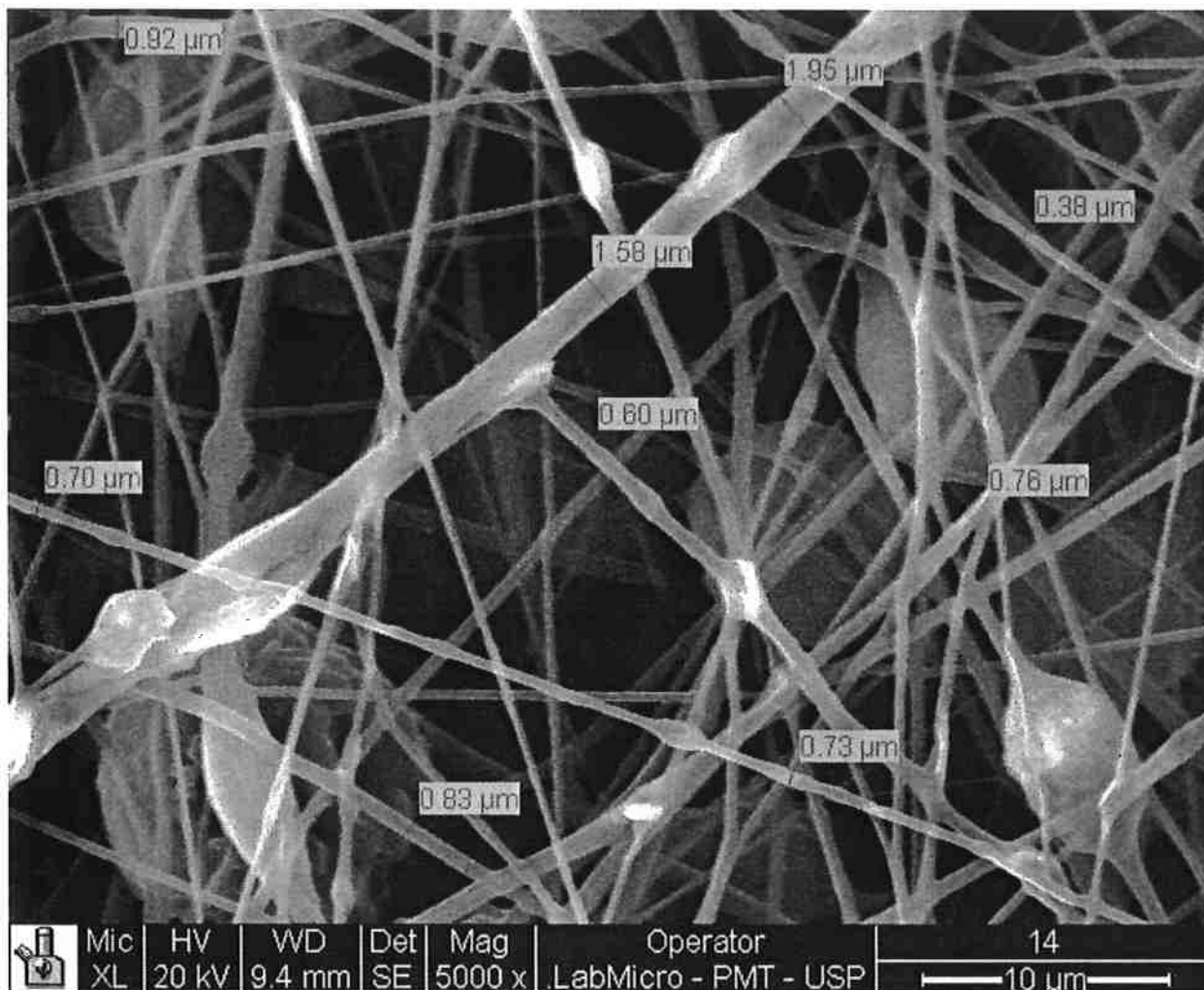
Fonte: Autor

Figura 24 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 25 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 3 com 5000x de aumento no MEV

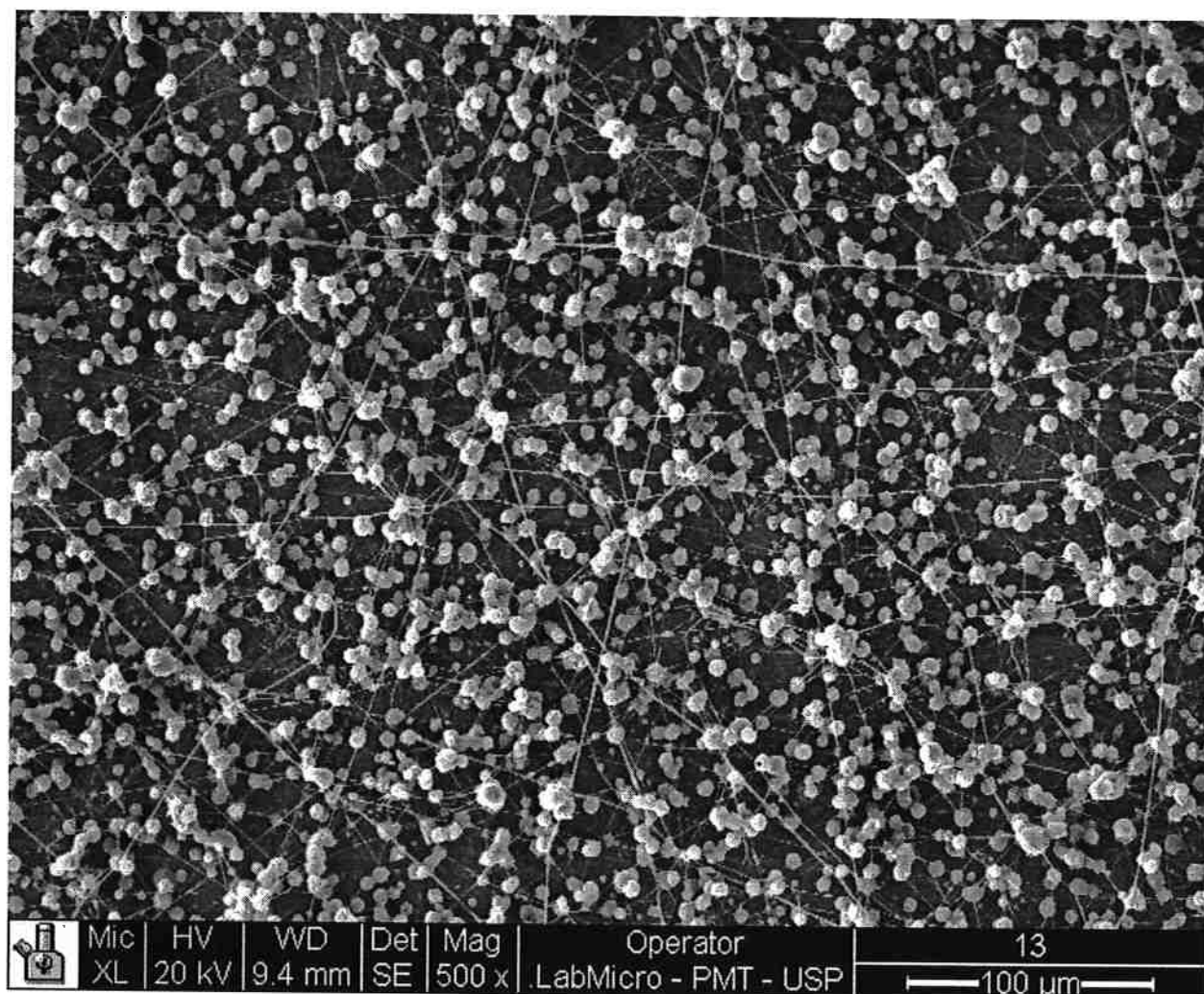


Fonte: Autor

A amostra 3 também apresenta muitas fibras e suas gotas têm o formato mais esférico que as da amostra 2. O diâmetro médio das fibras diminuiu para cerca de 0,7 micron.

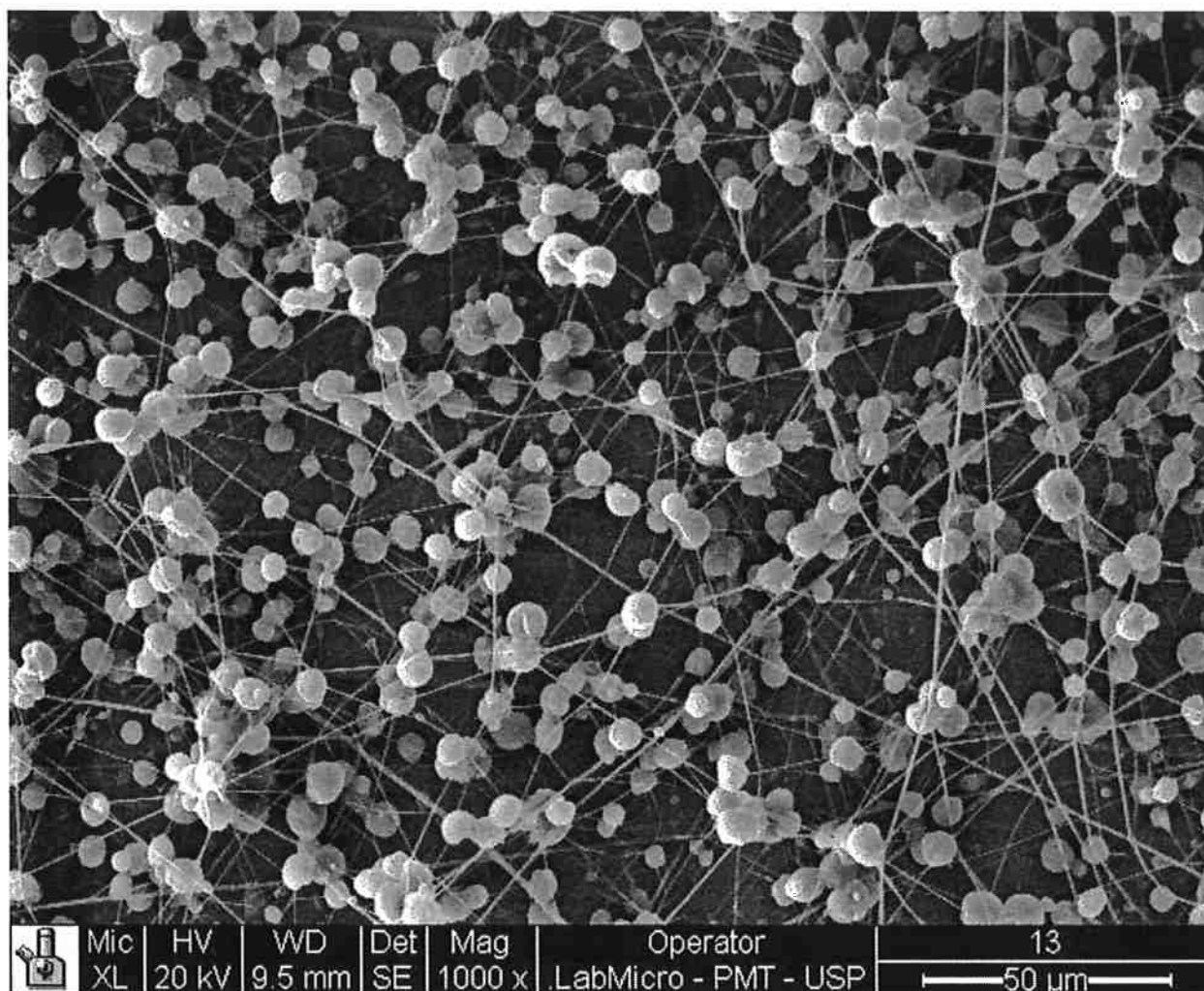
As Figuras 26-28 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 4.

Figura 26 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 500x de aumento no MEV



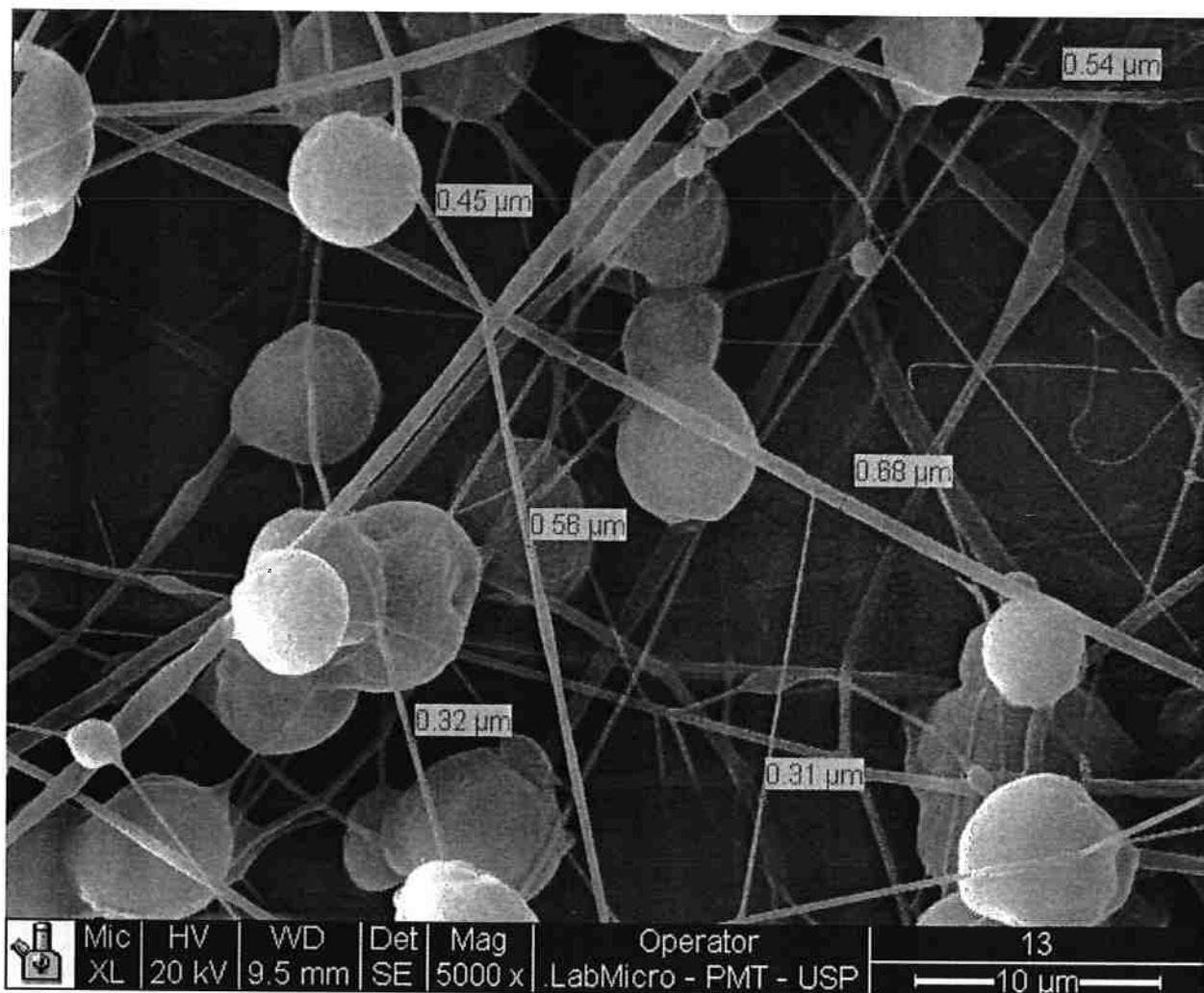
Fonte: Autor

Figura 27 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 28 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 4 com 5000x de aumento no MEV

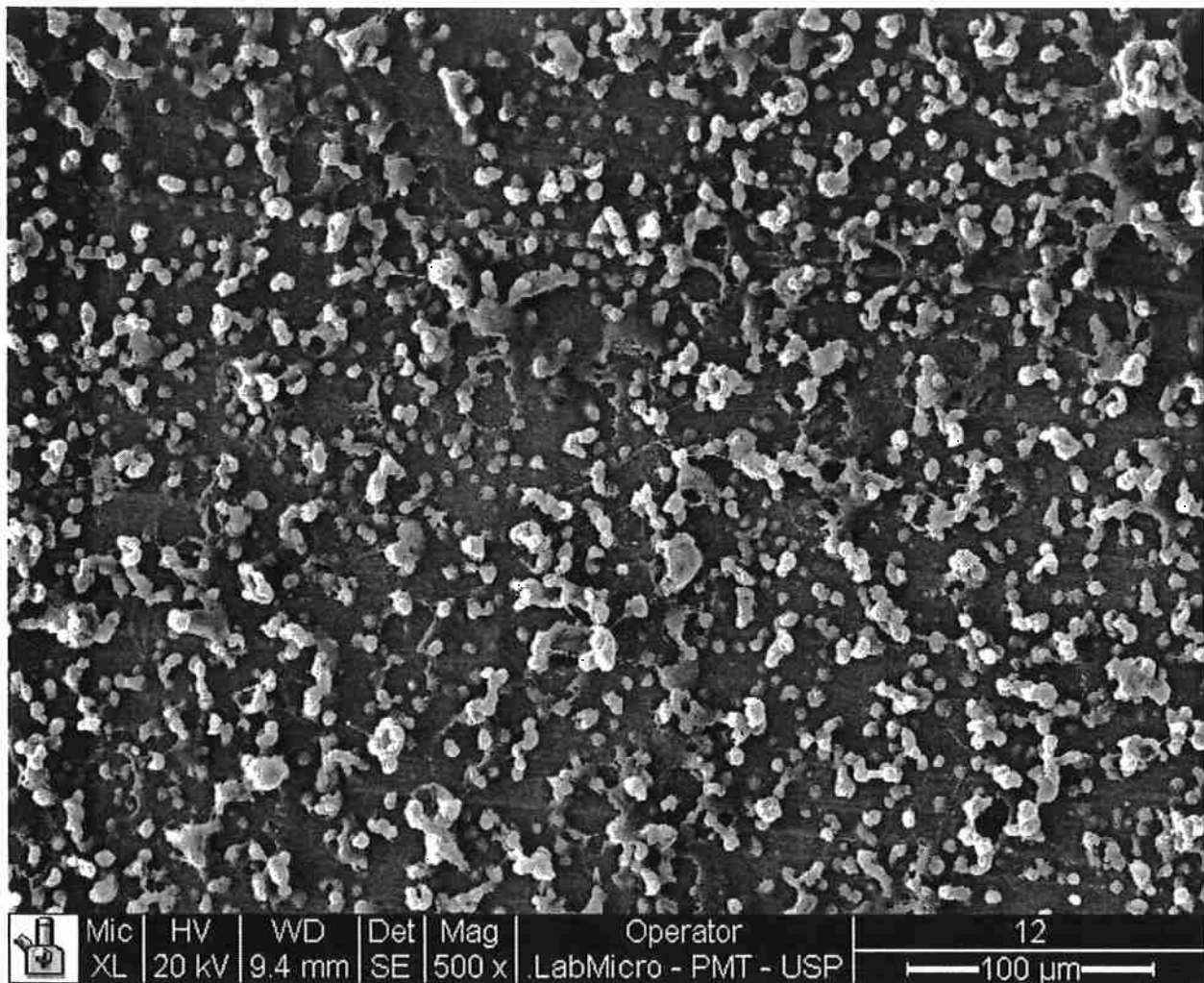


Fonte: Autor

A amostra 4 ainda apresenta muitas fibras, mas a quantidade de gotas é muito grande. As gotas apresentam formato esférico e o diâmetro médio das fibras é de aproximadamente 0,5 micron.

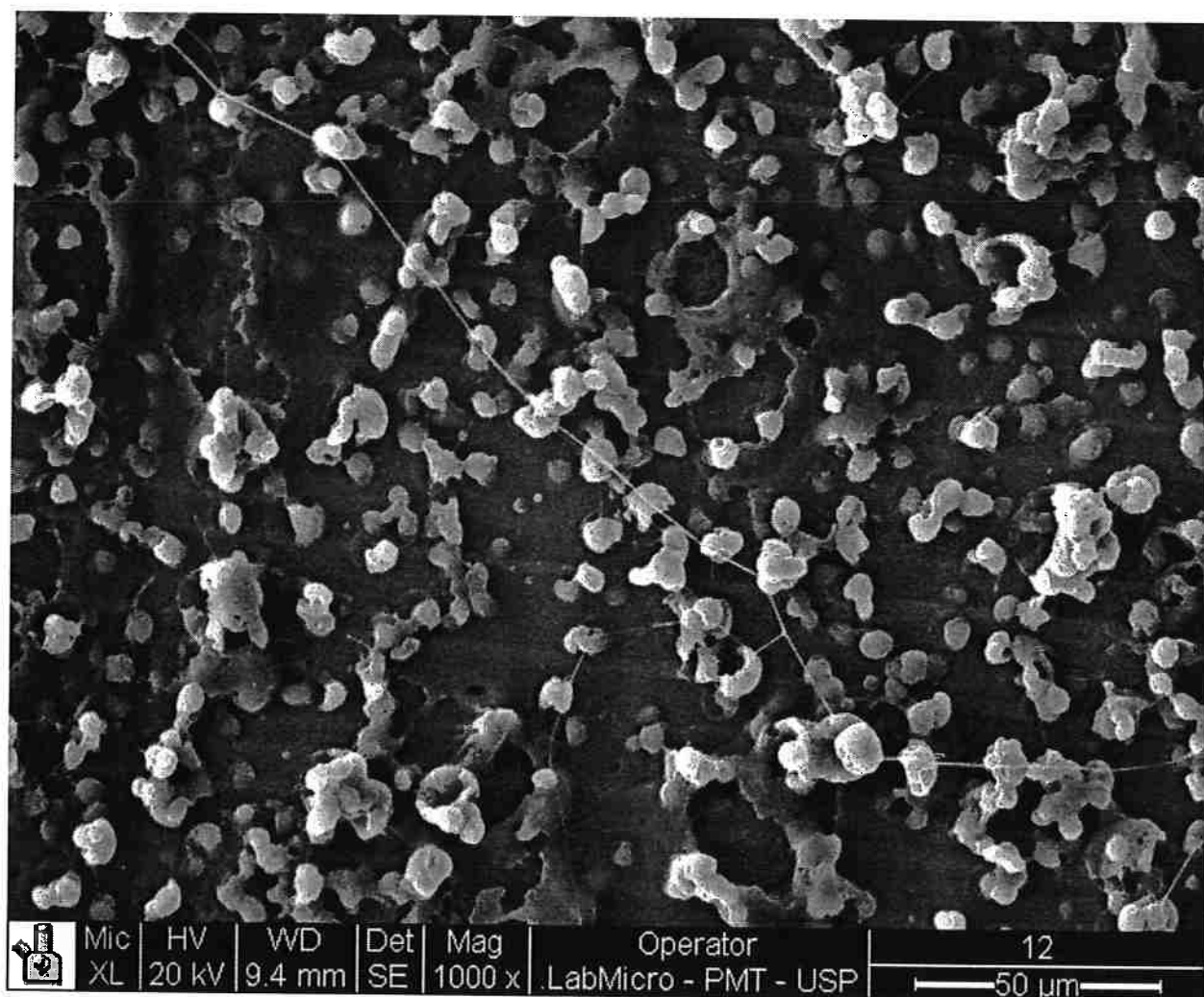
As Figuras 29-31 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 5.

Figura 29 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 500x de aumento no MEV



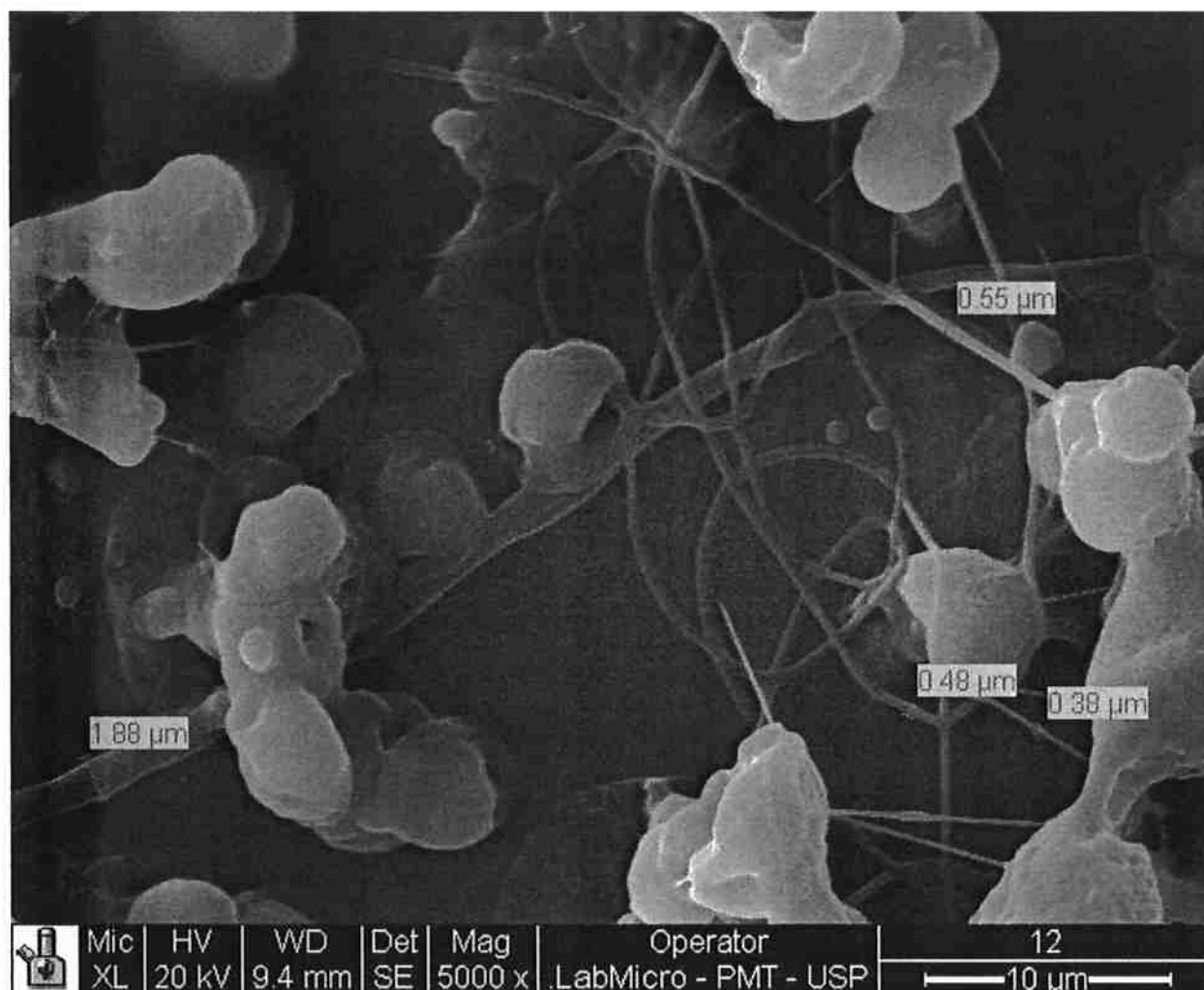
Fonte: Autor

Figura 30 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 31 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 5 com 5000x de aumento no MEV

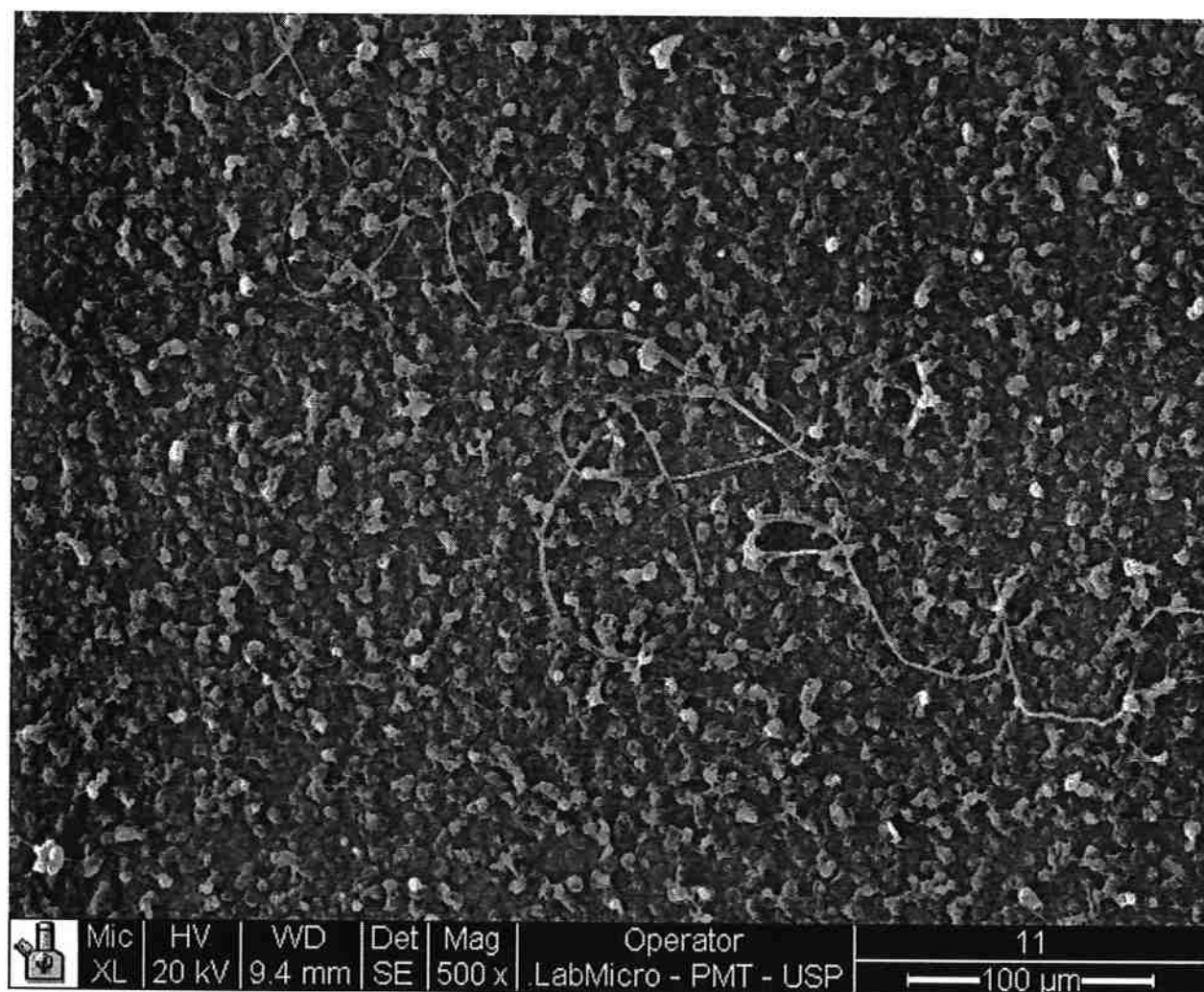


Fonte: Autor

A amostra 5 apresenta pouca formação de fibras e muitas gotas. Aqui, as gotas, de formato irregular (não mais de formato esférico ou elipsoidal), apresentam-se muitas vezes em forma de aglomerados sob um filme de polímero ao fundo. O diâmetro médio das fibras é de aproximadamente 0,5 micron.

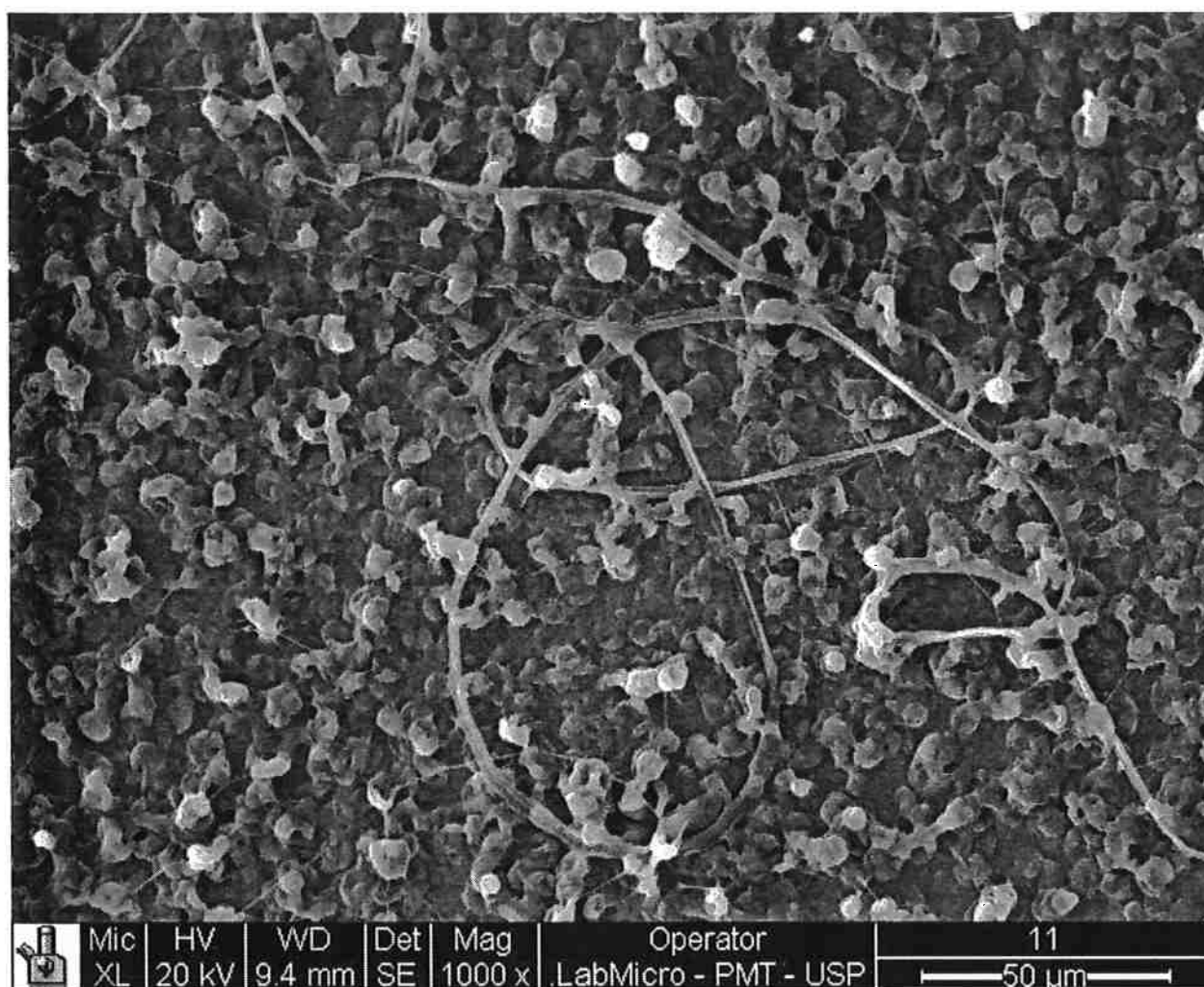
As Figuras 32-34 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 6.

Figura 32 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 500x de aumento no MEV



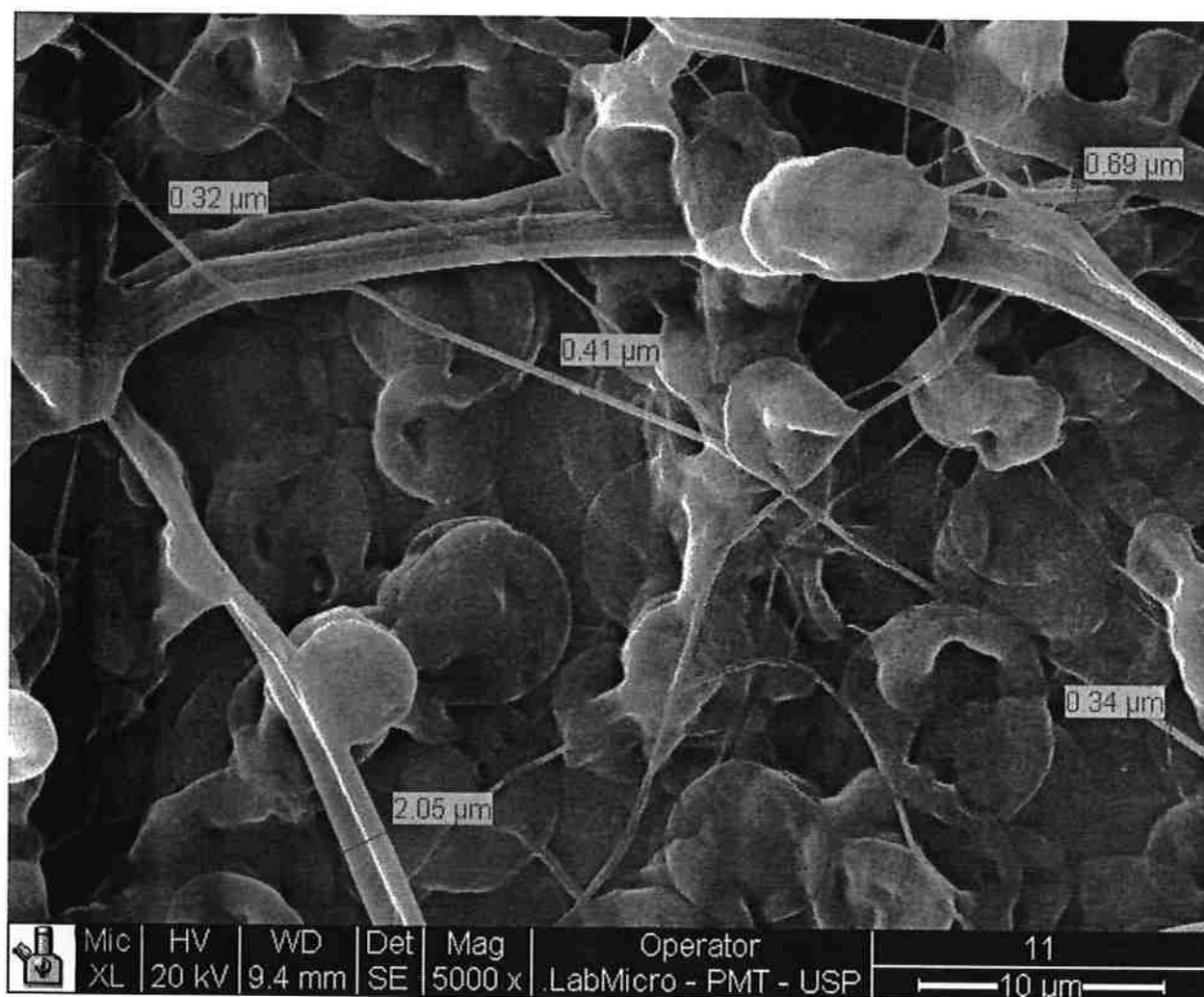
Fonte: Autor

Figura 33 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 1000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

Figura 34 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 6 com 5000x de aumento no MEV



Fonte: Autor

É possível observar através das Figura 32 e 33 uma fibra grossa e contínua na manta, provavelmente formada por uma instabilidade na saída do jato de polímero da agulha.

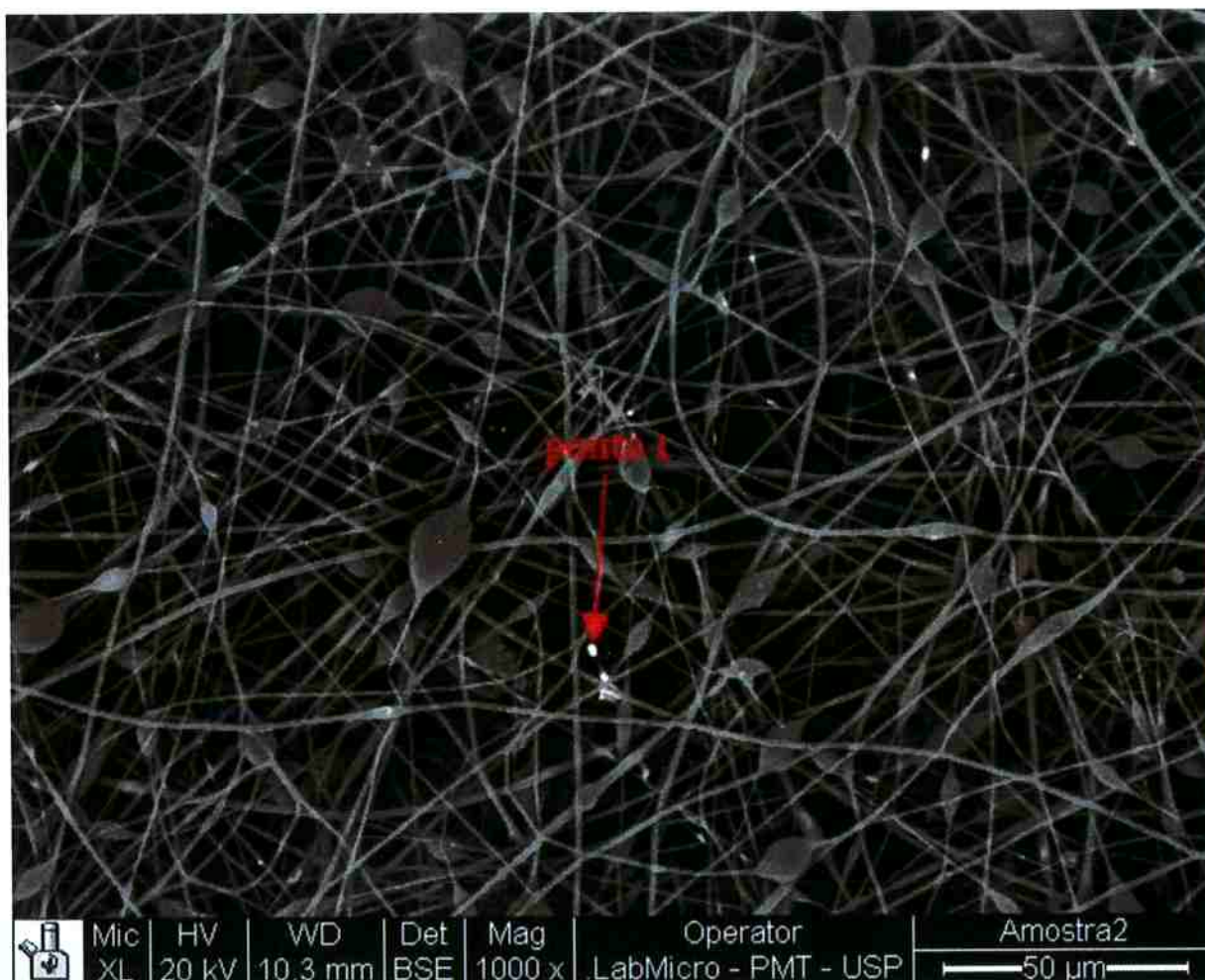
A amostra 6 apresenta pouca formação de fibras e a manta é composta basicamente por aglomerados de gotas de polímero. O diâmetro médio das fibras é de cerca de 0,4 micron.

5.2.2. Presença de prata nas mantas

Agora, as amostras 1 e 2 foram analisadas por meio de contraste de número atômico para que a distribuição da prata fosse analisada. Para confirmar a presença de prata, foram analisados

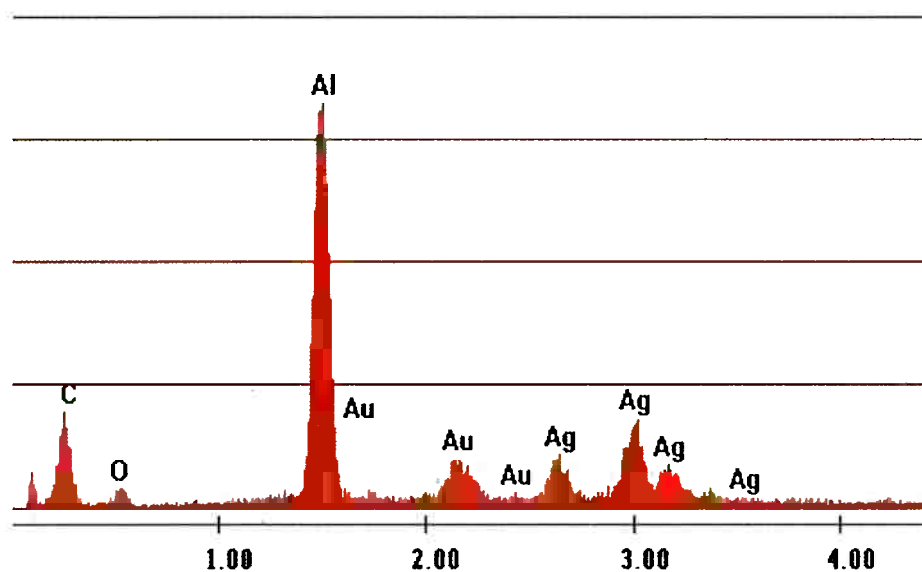
espectros de dois pontos da amostra 2. As Figuras 35 e 36 mostram o ponto 1 e o seu respectivo espectro, enquanto as Figuras 37 e 38 mostram o ponto 2 e o seu respectivo espectro.

Figura 35 - Ponto 1 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 analisado para verificar presença de prata



Fonte: Autor

Figura 36 - Espectro do ponto 1 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 mostrando a composição química



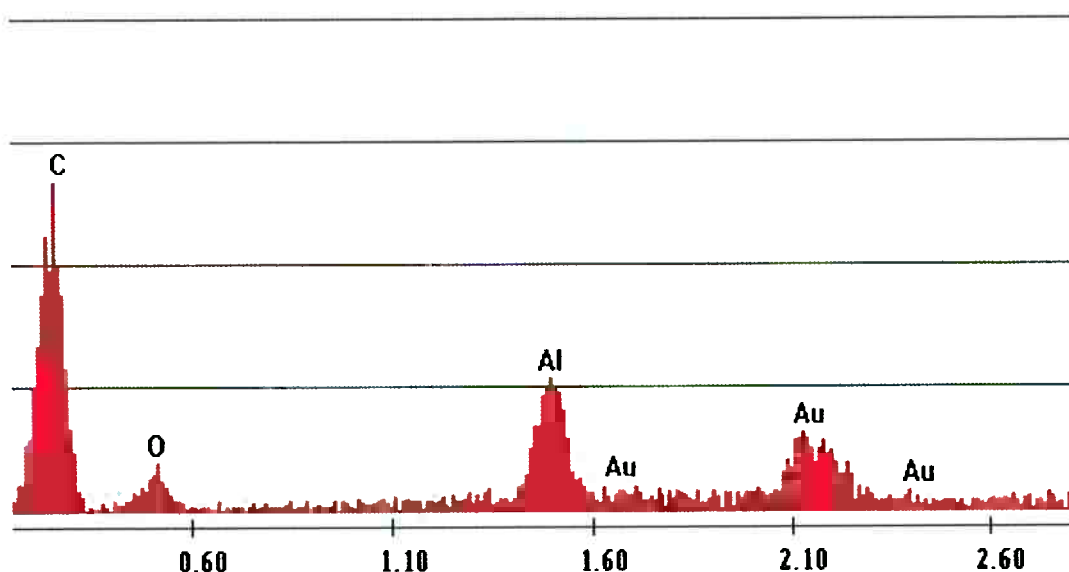
Fonte: Autor

Figura 37 - Ponto 2 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 analisado para verificar presença de prata



Fonte: Autor

Figura 38 - Espectro do ponto 2 da manta eletrofiada a partir da amostra 2 mostrando a composição química



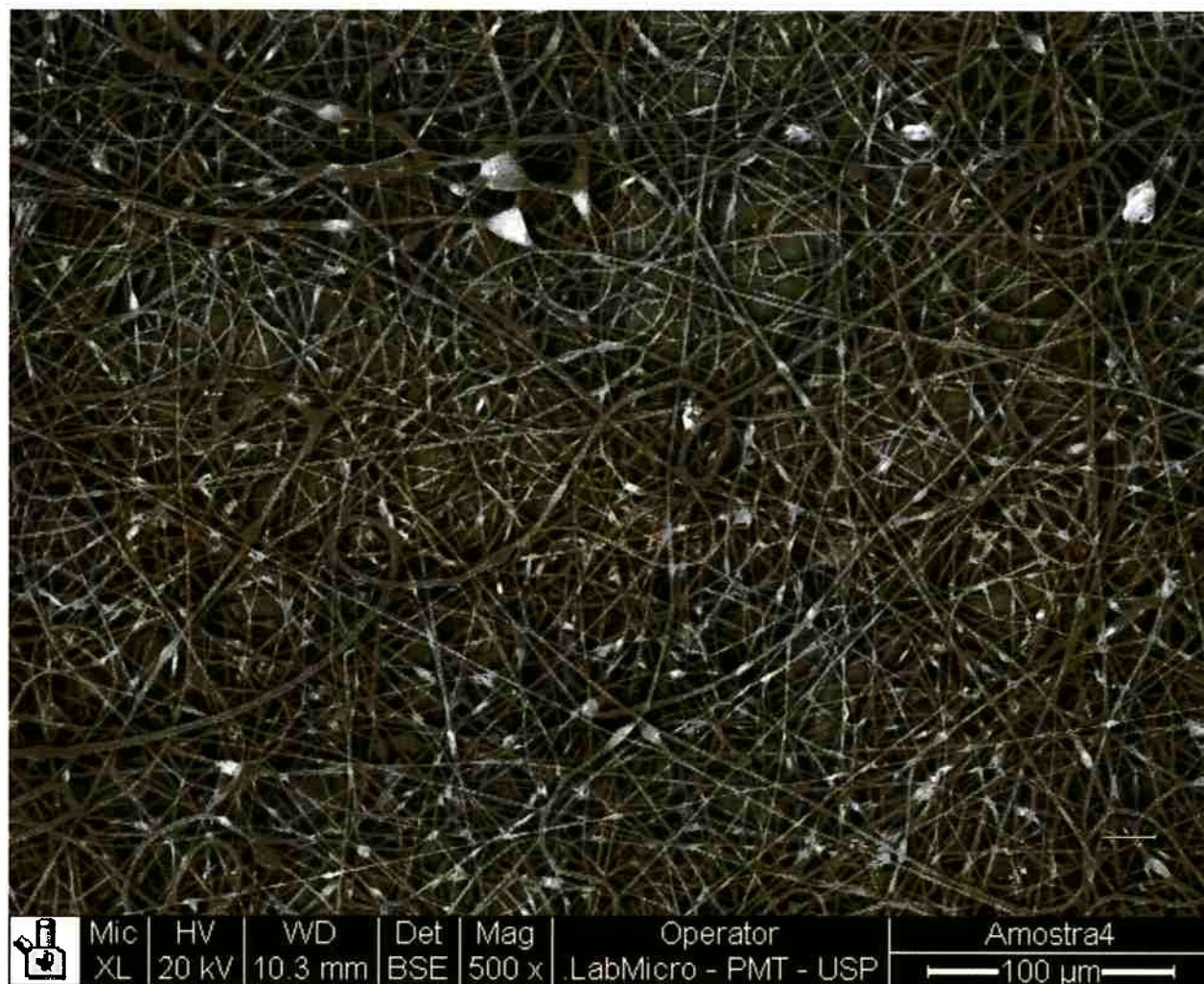
Fonte: Autor

No espectro do ponto 1 (ponto branco na micrografia) aparecem picos de Ag(prata), Al(alumínio), Au(ouro) e C(carbono) predominantes. O alumínio é proveniente do substrato em que se encontra a manta; o ouro da camada depositada sobre a amostra para a realização de MEV; o carbono e a prata da manta polimérica.

Já no espectro do ponto 2, aparecem os mesmos picos do espectro do ponto 1, exceto pelo pico de prata. Isso mostra que, de fato, a prata está contida na manta e é representada pelas regiões esbranquiçadas formadas, por sua vez, por aglomerados de partículas de dimensões nanométricas.

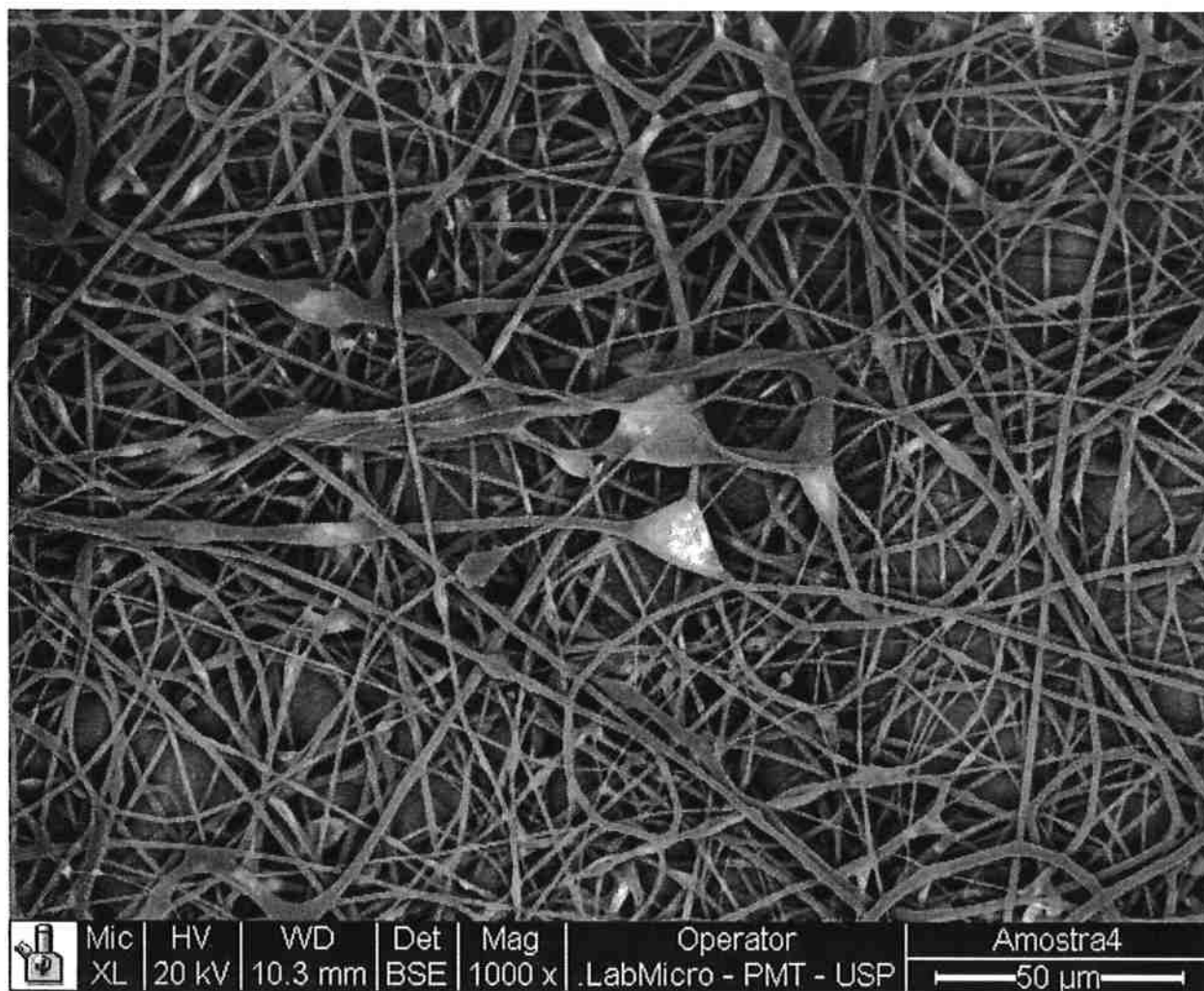
As Figuras 39-41 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 1 com contraste de número atômico, sendo que as regiões mais claras nas fibras apresentam alta concentração de prata.

Figura 39 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 500x de aumento no MEV e contraste de número atômico



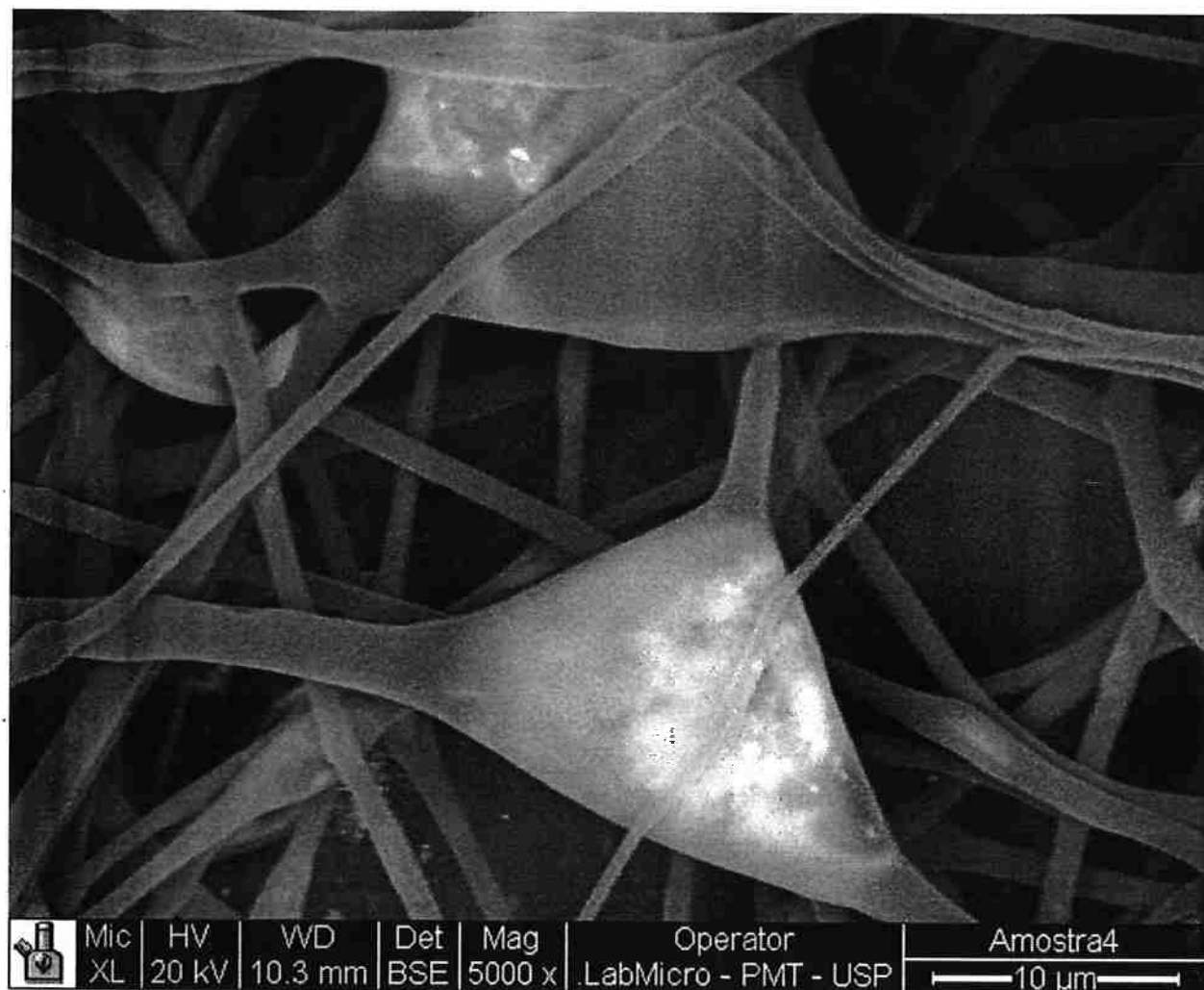
Fonte: Autor

Figura 40 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 1000x de aumento no MEV e contraste de número atômico



Fonte: Autor

Figura 41 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 1 com 5000x de aumento no MEV e contraste de número atômico

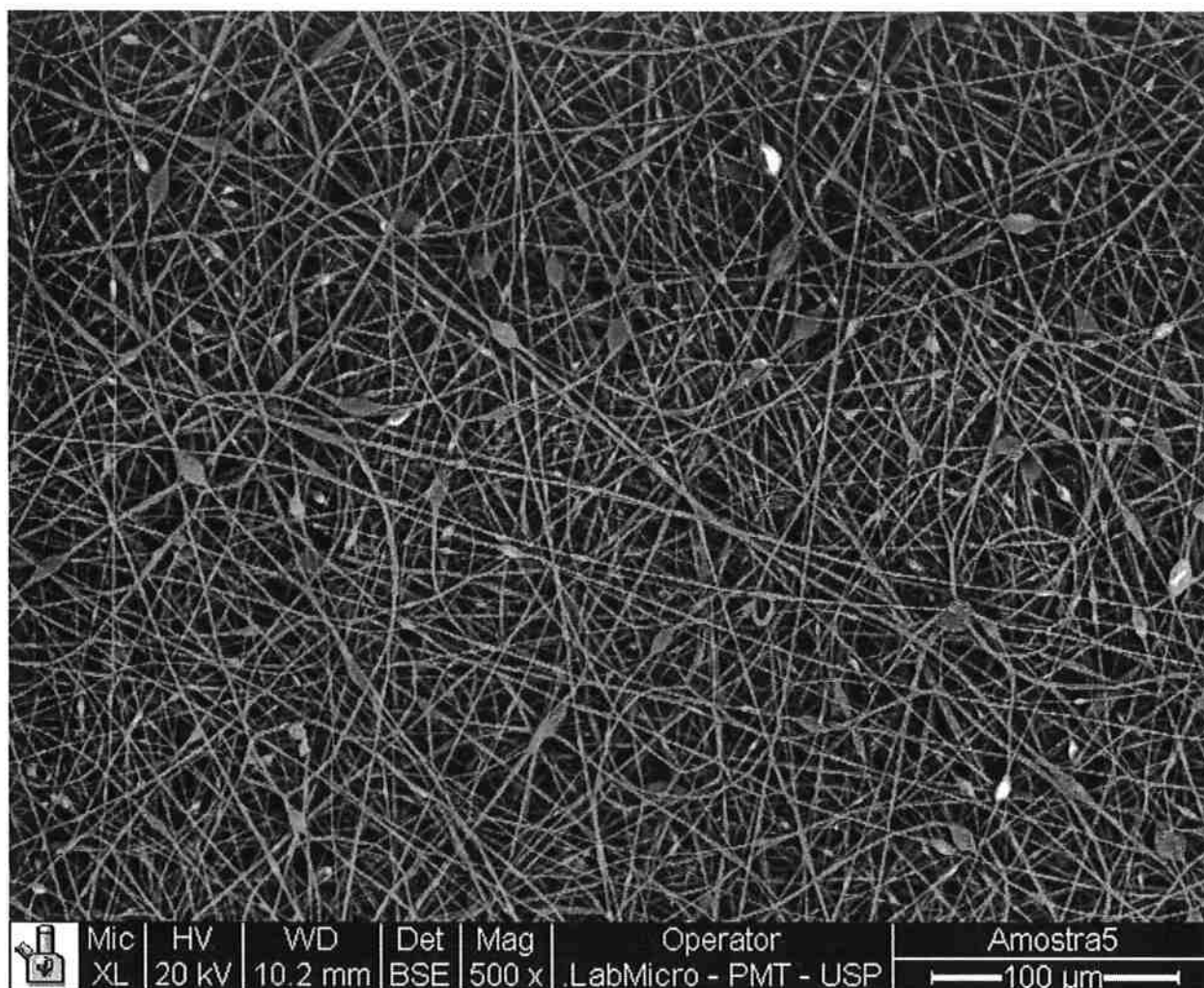


Fonte: Autor

Observa-se que a distribuição de prata não é uniforme e há grande concentração nas gotas e regiões mais espessas das fibras.

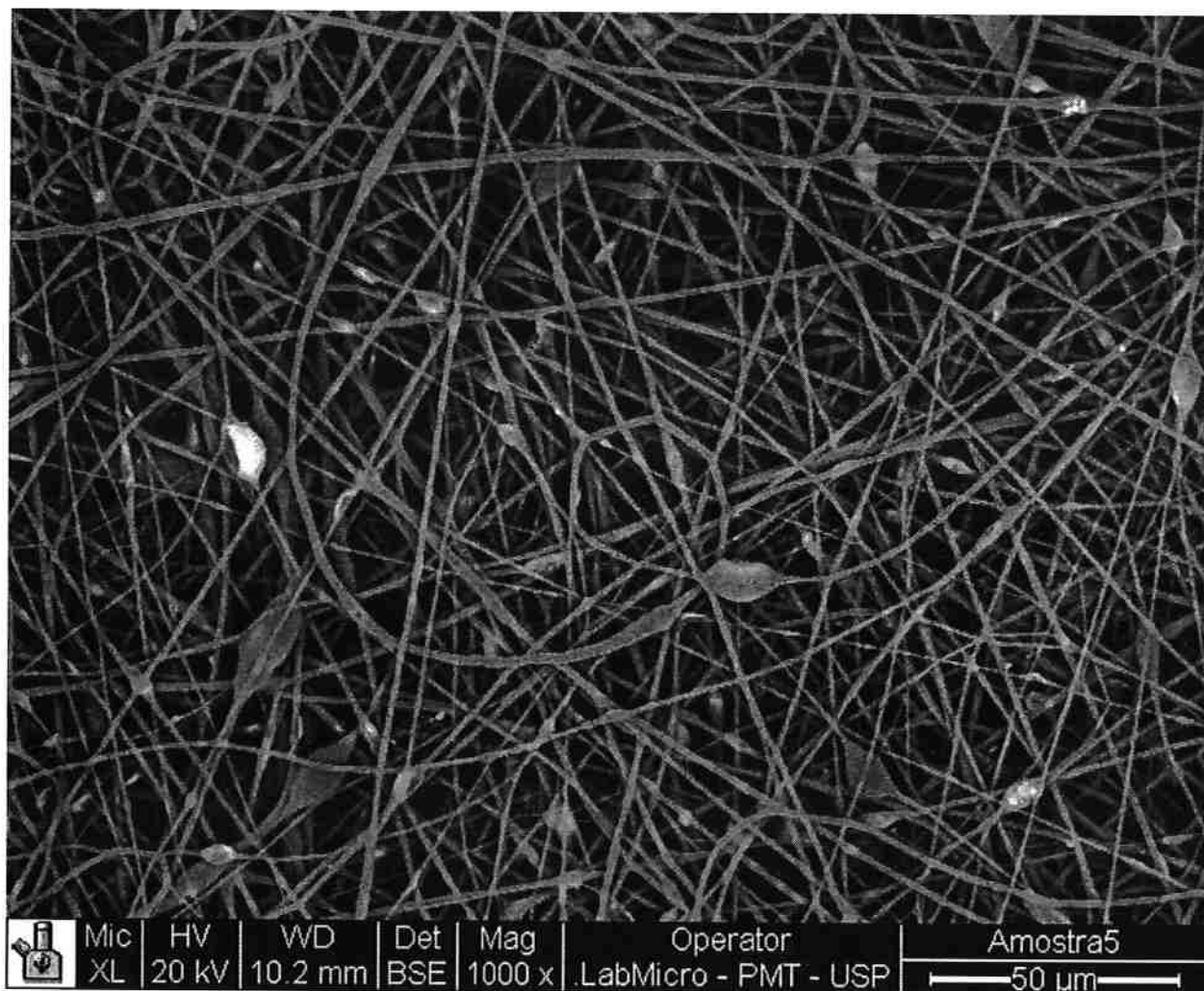
As Figuras 42-44 ilustram a manta eletrofiada a partir da amostra 2 com contraste de número atômico.

Figura 42 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 500x de aumento no MEV e contraste de número atômico



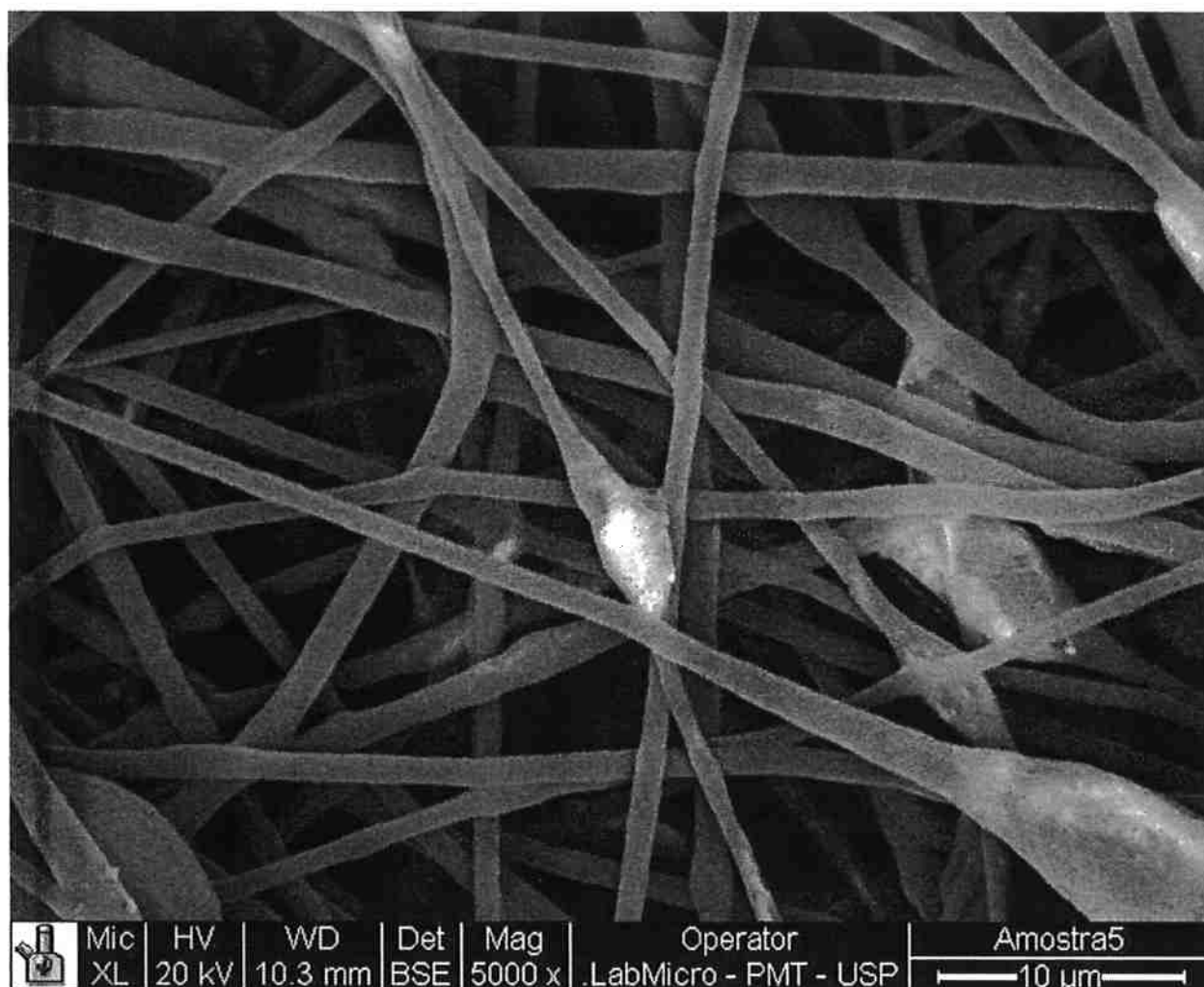
Fonte: Autor

Figura 43 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 1000x de aumento no MEV e contraste de número atômico



Fonte: Autor

Figura 44 - Micrografia da manta eletrofiada a partir da amostra 2 com 5000x de aumento no MEV e contraste de número atômico



Fonte: Autor

Na manta eletrofiada a partir da amostra 2, a prata também apresenta altas concentrações nas gotas e regiões com diâmetro maior de fibra.

A análise da morfologia das fibras obtidas das diferentes soluções permite atribuir à viscosidade da solução o papel de principal fator responsável neste sistema pela formação de fibras (electrospinning) ou de gotas (electrospraying). É possível observar que com a redução gradual da viscosidade da solução 1 (238 cP) até a solução 6 (1,95 cP), as mantas obtidas vão apresentando fração crescente de gotículas às expensas das fibras, até que a partir da solução 6, praticamente apenas gotículas são obtidas.

Observa-se, de modo geral, que as nanopartículas de prata encontram-se aglomeradas e apresentam-se, preferencialmente, mas não exclusivamente, em regiões das fibras com maiores dimensões, nas seções de maior diâmetro e nas gotas. Não está claro se ocorre aglomeração ainda na solução e daí a formação de defeitos nas fibras ou se os defeitos nas fibras tornam mais fácil a observação de prata, devido à sua maior concentração. É possível também que ambos os fatos estejam contribuindo na localização e observação de nanopartículas de prata.

6. CONCLUSÕES

Neste trabalho foram preparadas soluções estáveis contendo PHB, PE-*b*-PEG e complexo de prata em diferentes concentrações, que foram caracterizadas quanto à sua viscosidade e submetidas à eletrofiação.

As viscosidades das soluções preparadas mostraram-se proporcionais à concentração do PHB presente.

Com a diminuição da concentração da solução utilizada na eletrofiação, o diâmetro médio das fibras diminuiu, mas mais gotas foram observadas nas fibras.

As soluções com concentração menor que 4% de PHB apresentaram, após eletrofiação, mantas contendo morfologia indesejável, pois há pouca ou nenhuma formação de fibras, além de muitas gotas aglomeradas.

As nanopartículas de prata incorporadas nas fibras foram mais facilmente observadas como aglomerados nas gotas das fibras e em regiões mais espessas das fibras.

7. Bibliografia

ADANUR, S.; LIAO, T. Computer imulation of mechanical properties of nonwoven geotextiles in soil-fabric interaction. **Textile Res J**, n. 68, p. 155-62, 1998.

ALBERTS, B. et al. **Molecular Biology of the Cell**, Garland, p. 971, 1994.

ALMEIDA, L. L. Síntese e propriedades do copolímero anfifílico poli(3-hidroxibutirato)-bloco-poli(óxido de etileno) e preparação de nanopartículas. **Dissertação de Mestrado da Universidade de São Paulo**, 2011.

BASTIOLI, C. **Handbook of Biodegradable Polymers**. [S.l.]: Shawbury: Rapra Technology Limited, 2005.

BEAN, C. P.; LIVINGSTON, J. D. **J. Appl. Phys.**, n. 30, p. 120-129, 1959.

BOLAND, E. D. et al. **J. Macromol. Sci. Pure Appl. Chem.**, v. 38, p. 1231-1243, 2001.

BORDES, P.; POLLET, E.; AVÉROUS, L. Nano-biocomposites: Biodegradable polyester/nanoclay systems. **Progress in Polymer Science**, v. 34, n. 2, 2009.

BOSE, G. M. **Recherches sur la cause et sur la véritable théorie de l'éctricité**. Wittenberg: [s.n.], 1745.

BOUDRIOT, U. et al. **Artif. Organs**, n. 30, p. 785-792, 2006.

BRITO, G. F. et al. Biopolímeros, Polímeros Biodegradáveis e Polímeros Verdes. **Revista Eletrônica de Materiais e Processos**, v. 6.2, p. 127-139, 2011.

CHIELLINI, E.; SOLARO, R. **Biodegradable Polymeric Materials - Advanced Materials**, v. 8, n. 4, 1996.

COSTA, R. G. F. Eletrofiação de polímeros em solução. Parte I: fundamentação teórica. [S.l.]: [s.n.].

DANIEL, M. -C.; ASTRUC, D. **Chem. Rev.**, n. 104, p. 293-346, 2004.

DEMIR, M. M. et al. Electrospinning of polyurethane fibers. **Polymer**, v. 43, p. 3303-9, 2002.

- DEMIR, M. M. et al. **Macromolecules**, v. 37, p. 1787-1792, 2004.
- DOSHI, J.; SRINIVASAN, G.; RENEKER, D. **Polym. News**, n. 20, p. 206-207, 1995.
- FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. **Polymer**, v. 40, p. 4585-4592, 1999.
- GRAHAM, K. et al. Fifteenth Annual Technical Conference & Expo of the American Filtration & Separations Society. Galveston: [s.n.]. 2002.
- GRAHAM, S. 'Smart' silicon dust could help screen for chemical weapons. **Scientific American**, v. 3, 2002.
- GREINER, A.; WENDORFF, J. H. Electrospinning: A fascinating method for the preparation of ultrathin fibers. **Angewandte Chemie-International Edition**, v. 46, n. 30, p. 5670-5703, 2007.
- HONG, K. H. Preparation and properties of electrospun poly(vinyl alcohol)/silver fiber web as wound dressings. **Polym Eng Sci**, v. 47, p. 43-49, 2007.
- HOU, H. et al. **Macromolecules**, v. 35, p. 2429-2431, 2002.
- HUANG, Z. M.; ZHANG, Y. Z.; KOTAKI, M. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composites science and technology**, v. 63, n. 15, p. 2223-2253, 2003.
- HUYNH, W. U.; DITTMER, J. J.; ALIVISATOS, A. P. **Science**, n. 295, p. 2425-2427, 2002.
- KATTI, D. S. et al. **J. Biomed. Mater. Re. Part B**, v. 70, p. 286-296, 2004.
- KESSICK, R.; FENN, J.; TEPPER, G. **Polymer**, v. 45, p. 2981-2984, 2004.
- KIM, J. Y. et al. **J. Korean Soc. Environ. Eng.**, v. 27, p. 771, 2005.
- LANGER, R.; VACANTI, J. P. **Science**, v. 260, p. 920-926, 1993.
- LARRONDO; MANLEY, R. S. Electrostatic fiber spinning from polymer melts and experimental observations on fiber formation and properties. **J Polymer Science: Polymer Physics Edition**, v. 19, p. 909-20, 1981.
- LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of Nanofibers: Reinventing the wheel? **Adv. Mater**, v. 16, n. 14, July 2004.

LIU, H. Q.; HSIEH, Y. L. Ultrafine fibrous cellulose membranes from electrospinning of cellulose acetate. **J. of Polymer Sci. Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2119-29, 2002.

LYONS, J.; LI, C.; KO, F. **Polymer**, v. 45, p. 7597-7603, 2004.

MARTINDALE, D. **Sci. Am.**, v. 282, p. 34-36, 2000.

OERLEMANS, C. Novel Particles for image-guided cancer therapy. **Dissertação da Universidade Utrecht**, Holanda, 2013.

OERLEMANS, C. et al. Polymeric Micelles in Anticancer Therapy: Targeting, Imaging and Triggered Release. **Pharma Res.**, v. 27, p. 2569-2589, 2010.

PARRA, D. F. et al. Biodegradation of γ irradiated poly 3-hydroxybutyrate (PHB) films blended with poly(ethyleneglycol). **J. Polym. Environ.**, v. 19, p. 918-925, 2011.

PHAM, Q. P.; SHARMA, U.; MIKOS, A. G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: A review. **Tissue Engineering**, v. 12, n. 5, 2008.

RENEKER, D. H. et al. **J. Appl. Phys.**, v. 87, p. 4531-4547, 2000.

SANTOS, O. K. Nanopartículas de prata estabilizadas pela polietilenoimina linear funcionalizada: formação, caracterização e aplicações catalíticas. **Qualificação de pós-doutorado em química, Universidade Federal de Santa Catarina**, 2010.

SCHREUDER-GIBSON, H. et al. **J. Adv. Mater**, v. 34, p. 44, 2002.

SIGMA-ALDRICH. **Sigma-Aldrich Corporation Web site**. Disponível em: <<http://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/458961?lang=pt®ion=BR>>.

Acesso em: 01 Novembro 2013.

SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Application in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, p. 1989-2006, 2008.

SMITH, D.; RENEKER, D. H. PCT/US00/27737, 2001.

TORCHILIN, V. P. Cell penetrating peptide-modified pharmaceutical nanocarriers for intracellular drug and gene delivery. **Biopolymers**, v. 90, p. 604-10, 2008.

TSAI, P.; SCHREUDER-GIBSON, H. L. **Adv. Filtr. Sep. Technol.**, v. 16, p. 340-353, 2003.

WALKER, S. B.; LEWIS, J. A. Reactive Silver Inks for Patterning High-Conductivity Features at Mild Temperature. **Journal of the American Chemical Society**, v. 134, p. 1419-1421, 2012.

WENDORFF, J. H.; AGARWAL, S.; GREINER, A. **Electrospinning: Materials, Processing and Applications**. [S.l.]: [s.n.].

XIE, J.; HSIEH, Y. L. **J. Mater. Sci.**, v. 38, p. 2125-2133, 2003.

YAO, L. et al. **Chem. Mater**, v. 15, p. 1860-1864, 2003.

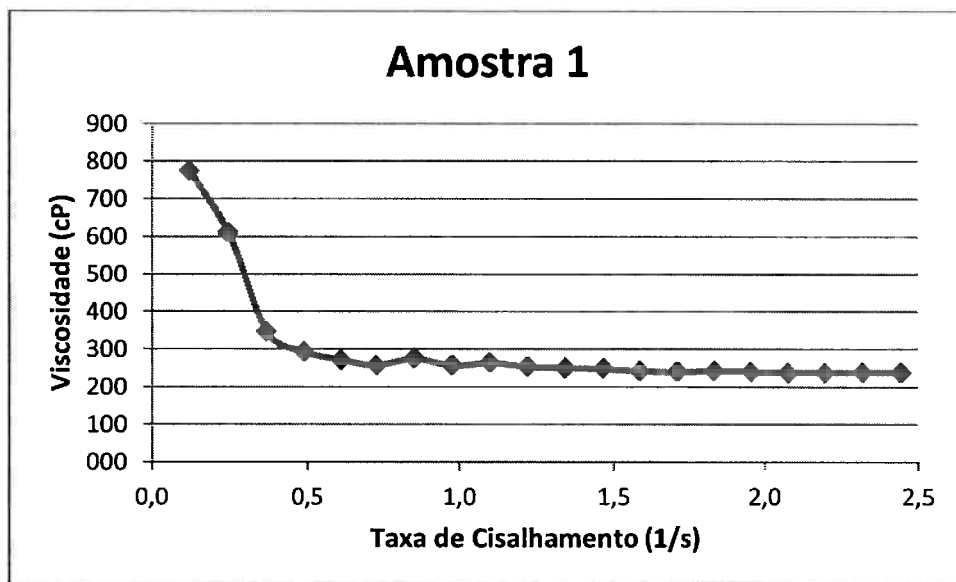
YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. **J. Appl. Phys.**, v. 89, p. 3018-3026, 2001.

YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. **J. Appl. Phys.**, v. 90, p. 4836-4846, 2001.

8. ANEXOS

8.1. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 1

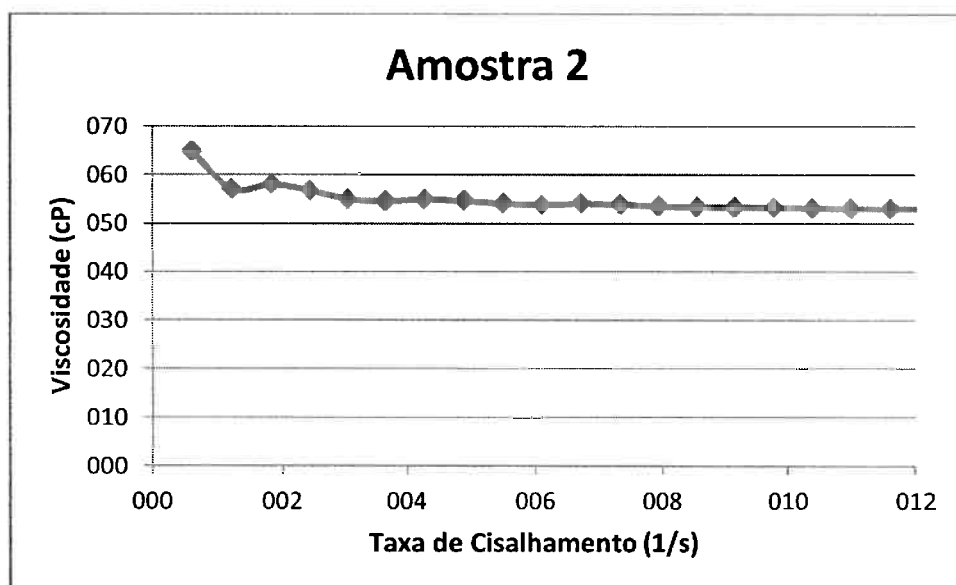
Figura 45 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 1



Fonte: Autor

8.2. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 2

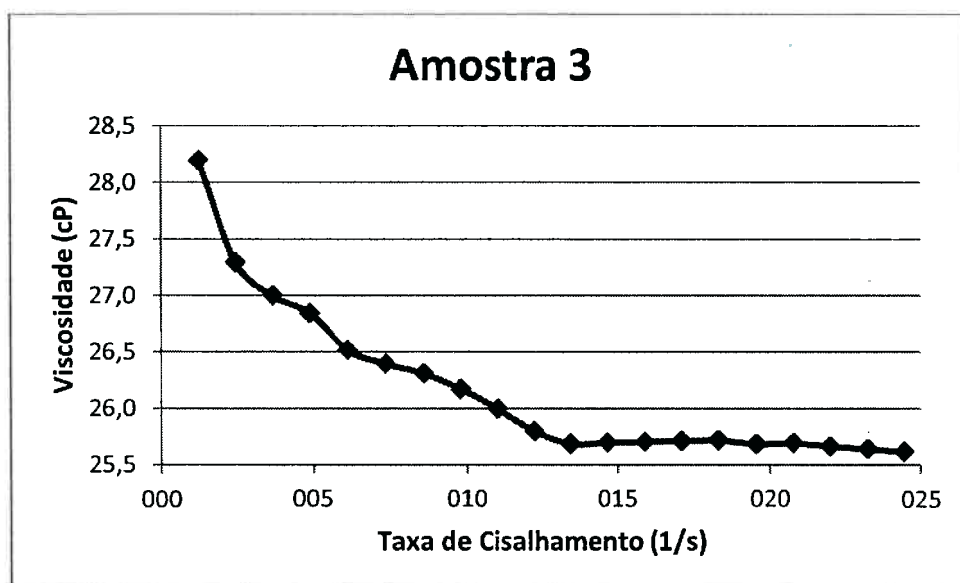
Figura 46 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 2



Fonte: Autor

8.3. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 3

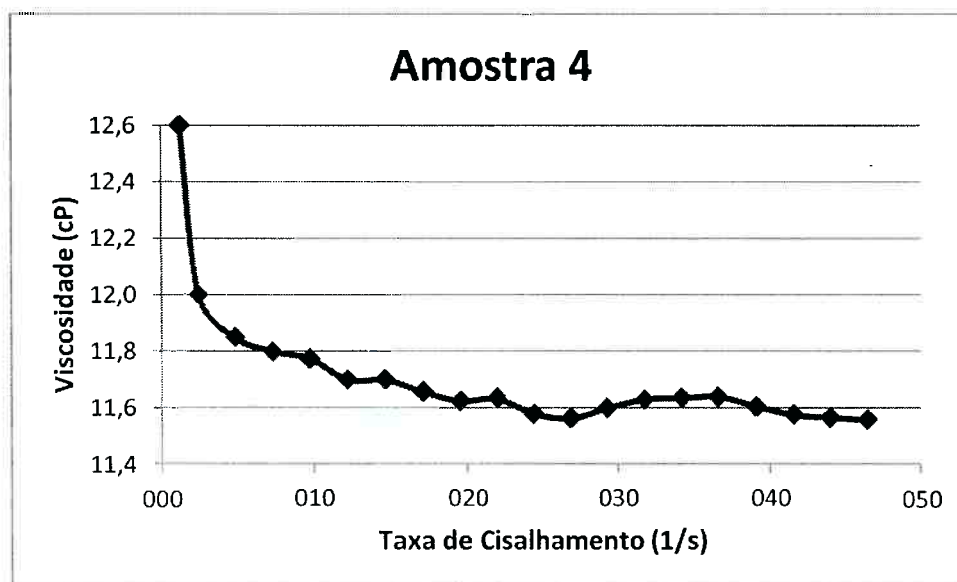
Figura 47 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 3



Fonte: Autor

8.4. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 4

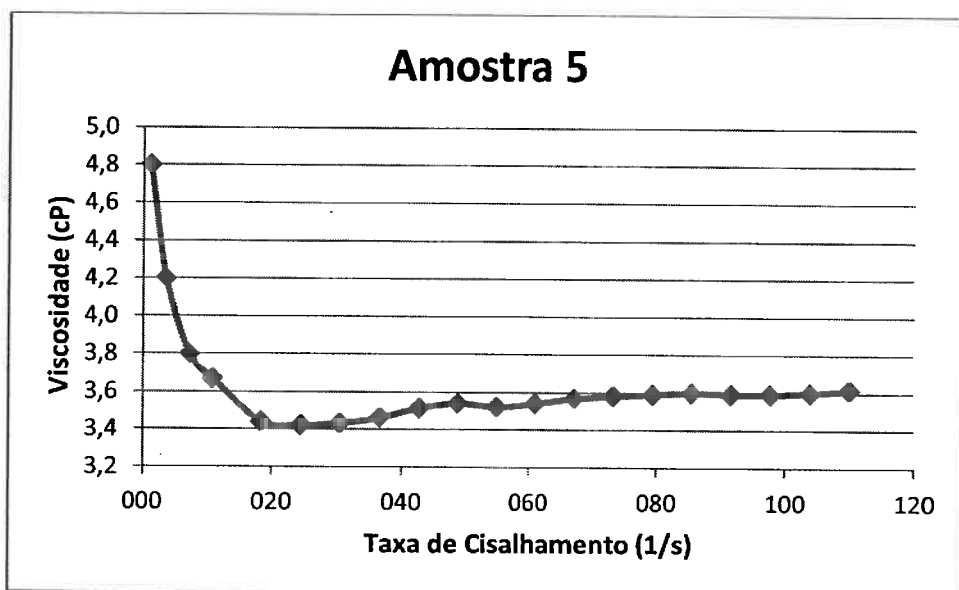
Figura 48 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 4



Fonte: Autor

8.5. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 5

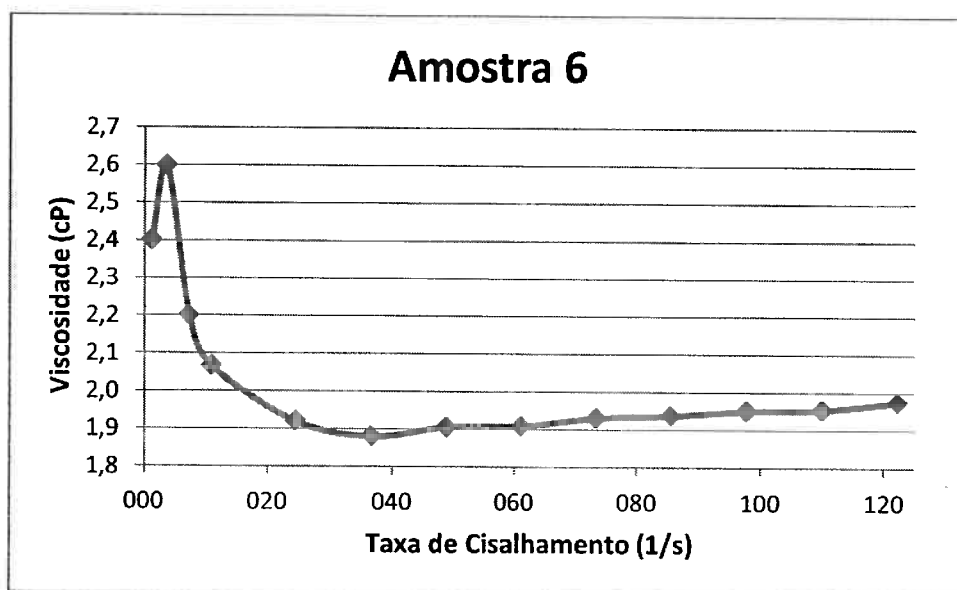
Figura 49 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 5



Fonte: Autor

8.6. Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 6

Figura 50 - Viscosidade em função da taxa de cisalhamento da amostra 6



Fonte: Autor