

Escola Politécnica da Universidade de São Paulo
Departamento de Engenharia Metalúrgica e de
Materiais

Renata Arruda Guedes

Efeitos da adição de acetato de zinco na eletrofição de PHB.

São Paulo
2013

Renata Arruda Guedes

Efeitos da adição de acetato de zinco na eletrofição de PHB.

Trabalho de formatura apresentado à Escola
Politécnica da Universidade de São Paulo
para obtenção do título de Graduação em
Engenharia.

Orientadora: Prof.^a Dra. Wang ShuHui

Área de Concentração:
Engenharia de Materiais

São Paulo
2013

AGRADECIMENTOS

À Profª. Drª. Wang Shu Hui pela ajuda e orientação neste trabalho.

Ao Gabriel Yoshimura por auxiliar no uso do aparelho de eletrofiação e no uso do viscosímetro.

Aos alunos de pós-graduação, Kleber e Pedro, da Profª Drª. Ticiane Sanches Valera por auxiliar no uso do viscosímetro.

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.

Ao Henrique Meira pela ajuda nos experimentos de eletrofiação. Agradeço também pelo apoio e encorajamento nesses últimos anos.

Agradeço à minha família pelo encorajamento, apoio e paciência nesses anos.

RESUMO

As infecções causadas por microrganismos patogênicos são de grande preocupação em muitos campos de saúde e higiene. Polímeros sintéticos antimicrobianos apresentam uma grande variedade de possibilidades de aplicações em áreas da medicina, farmácia, aeronáutica, alimentação, entre outras, devido às suas propriedades não tóxicas e não irritantes e a sua melhorada e prolongada atividade antimicrobiana. Os polímeros podem atuar como matrizes dos materiais que contêm agentes antimicrobianos. Uma forma eficiente de se produzir mantas poliméricas com nanofibras de polímeros para as aplicações descritas anteriormente é através do processo de eletrofiação. Neste trabalho foi usado esse processo. O objetivo principal deste trabalho é de estudar os possíveis efeitos da adição de acetato de zinco na eletrofiação do polímero PHB. Para tal fim foram preparadas soluções de PHB em clorofórmio contendo diferentes concentrações de acetato de zinco. Testes de viscosidade e condutividade elétrica foram realizados nas soluções. A eletrofiação foi feita mantendo-se os parâmetros iguais para cada solução e a morfologia das membranas eletrofiadas foram caracterizadas por microscópio óptico (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Esperava-se que a adição de Acetato de Zinco tivesse influência na condutividade elétrica da solução e assim levasse a uma redução do diâmetro das fibras eletrofiadas em função do aumento do sal. Porém, o que se notou através dos experimentos realizados foi que não houve alteração da condutividade elétrica das soluções, e, conseqüentemente, o diâmetro das fibras permaneceu inalterado. Por outro lado, a adição de acetato de zinco causou um efeito inesperado. Foi observada uma diminuição da viscosidade da solução em função do aumento da concentração de acetato de zinco, o que pode ter ocasionando maior formação de gotas na solução. Ao final deste trabalho concluiu-se que a adição de acetato de zinco na solução de PHB dissolvido em clorofórmio não causa efeito no diâmetro das fibras poliméricas resultantes do processo de eletrofiação, mas influenciou na viscosidade da solução e conseqüentemente na formação de fibras.

ABSTRACT

Infections caused by pathogenic microorganisms are of great concern in many fields of health and hygiene. Synthetic antimicrobial polymers have a wide variety of potential applications in the fields of medicine, pharmacy, aerospace, power, among others, due to its own non-toxic and non-irritant and its enhanced and prolonged antimicrobial activity. The polymers can act as a matrix material containing antimicrobial agents. An efficient way to produce polymeric nanofiber webs polymers for applications described above is through the process of electrospinning. In this work this process is used. The main objective of this work is to study the possible effects of the addition of zinc acetate in the electrospinning of polymer PHB. For this purpose, solutions of PHB were prepared in chloroform containing different concentrations of zinc acetate. Tests of viscosity and electrical conductivity were performed on solutions. The electrospinning was done by keeping the same parameters for each electrospined solution and morphology of the membranes were characterized by optical microscopy (OM) and scanning electron microscopy (SEM). It was expected that the addition of zinc acetate had influences on the conductivity of the solution and thus would lead to a reduction in the diameter of the nanofibers due to an increase of the salt. However, it was noted no change of electrical conductivity of the solutions, and therefore the diameter of the fibers remained unchanged. On the other hand, the addition of zinc acetate has caused an unexpected effect. A decrease in solution viscosity as a function of increasing concentration of zinc acetate, which may be causing the formation of droplets. At the end of this work it was concluded that the addition of zinc acetate dissolved in the solution of PHB in chloroform has no effect on the diameter of the polymer fiber resulting from electrospinning process, but influence the viscosity of the solution and thus the formation of fibers.

SÍMBOLOS

PHB = poli(3-hidroxibutirato)

cP = centipoise

cm = centímetro

kV = quilovolt

ml = mililitro

s = segundos

MO = Microscópio óptico

MEV = Microscópio eletrônico de varredura

μm = micrometro

g = gramas

K = Mil

S = Simens

rpm = rotações por minuto

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Exemplos de materiais poliméricos com ação antimicrobiana. (9)	15
Figura 2 - Esquema de um aparelho de eletrofição. (1).....	19
Figura 3 - MEV de fibras eletrofiadas como uma função da tensão aplicada, para a concentração de solução de 2% de polímero e uma distância fixa de 15 cm da ponta até o coletor. a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV, e d) 20 kV . (10).....	21
Figura 4 - MEV de fibras eletrofiadas como uma função da tensão aplicada, para uma concentração da solução de 6% e uma distância fixa de 15 cm entre a ponta e o coletor . a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV, e d) 20 kV. (10)	21
Figura 5 - Esquema do aparelho de eletrofição utilizado neste experimento.	27
Figura 6- Amostras das mantas poliméricas depositadas em papel alumínio preparadas para análise no MEV.	28
Figura 7 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução A (10% de PHB e 0% de acetato de zinco em solução de clorofórmio).	31
Figura 8 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução B (10% de PHB e 3% de Acetato de zinco em solução de clorofórmio).	31
Figura 9 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução C (10% de PHB e 6% de acetato de zinco em solução de clorofórmio).	31
Figura 10 - Gráfico da viscosidade de cada solução em função de sua concentração de acetato de zinco.	32
Figura 11 – Microscopia óptica da amostra A(solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.....	35
Figura 12 - Microscopia óptica da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.....	35
Figura 13 - Microscopia óptica da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de Acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.....	36
Figura 14 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.....	36
Figura 15 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.....	37
Figura 16 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.....	37

Figura 17 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.....	38
Figura 18 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.....	38
Figura 19 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.....	39
Figura 20 -Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.	40
Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.	41
Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.	41
Figura 23 -Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de Acetato de zinco em clorofórmio) com 10000 x de aumento.	42
Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.	42
Figura 25 Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.	43
Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.	43
Figura 27- Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 10000x de aumento.	44
Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra C(solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.	44
Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.	45
Figura 30- Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.	45
Figura 31- Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 10000 x de aumento.	46

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Propriedades do PHB <i>versus</i> o PP. (8).....	14
Tabela 2 - Parâmetros da eletrofiação. (1).....	19
Tabela 3 - Soluções preparadas para utilização nos experimentos.....	24
Tabela 4 - Programa usado no viscosímetro.....	25
Tabela 5 - Parâmetros utilizados neste trabalho no processo de eletrofiação.	27
Tabela 6 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra A (0% de acetato de zinco).	29
Tabela 7 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra B (3% de acetato de zinco).	30
Tabela 8 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra C (6% de acetato de zinco).	30
Tabela 9 - Tabela de viscosidades das soluções.	32
Tabela 10 - Variação da condutividade elétrica das soluções em função da concentração de acetato de zinco.....	33
Tabela 11 - Medidas de condutividade elétrica para diferentes soluções.....	33
Tabela 12- Diâmetro das fibras da manta polimérica de cada amostra.	46

SUMÁRIO

1. Introdução	10
2. Revisão Bibliográfica.....	11
2.1. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)	11
2.1.1. Exploração comercial do PHB	11
2.1.3. Produção do PHB	12
2.1.4. Propriedades do PHB.....	13
2.2. Polímeros antimicrobianos	14
2.3. Eletrofiação.....	18
3. Objetivos.....	23
4. Materiais e Métodos	24
4.1. Preparação das soluções.....	24
4.2. Teste de viscosidade.....	24
4.3. Teste de condutividade elétrica	25
4.4. Eletrofiação	26
4.4.1. Aparelhos utilizados	26
4.4.2. Parâmetros utilizados.....	27
4.5. Microscopia Óptica	27
4.6. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV).....	28
5. Resultados e discussão.....	29
5.1. Teste de viscosidade.....	29
5.2. Teste de condutividade elétrica	33
5.3. Resultados das Microscopias	34
6. Conclusão	47

1. Introdução

As infecções causadas por microrganismos patogênicos são de grande preocupação em muitos campos de saúde e higiene. Doenças infecciosas matam mais pessoas no mundo do que qualquer outra causa.

Polímeros sintéticos antimicrobianos apresentam uma grande variedade de possibilidades de aplicações em áreas da medicina, farmácia, aeronáutica, alimentação, entre outras, devido às suas propriedades não tóxicas e não irritantes e a sua melhorada e prolongada atividade antimicrobiana. Os polímeros podem atuar como matrizes dos materiais que contêm agentes antimicrobianos. Existe uma série de tipos de polímeros que visam a atividade antimicrobiana. Neste trabalho foi estudado um polímero ao qual foi adicionado partículas de metal (foi usado o poli(3-hidroxibutirato) (PHB), e adicionado acetato de zinco).

Uma forma eficiente de se produzir mantas poliméricas com nanofibras de polímeros para as aplicações descritas anteriormente é através do processo de eletrofiação. Neste trabalho foi usado esse processo. O processo de eletrofiação consiste basicamente em um campo elétrico aplicado na solução polimérica que cria uma força que atua no sentido oposto à tensão superficial da solução e alonga a gota, quando a força elétrica é forte o suficiente para superar a tensão superficial, um jato fino do precursor líquido é ejetado, em certo ponto, devido a instabilidades no campo elétrico, o jato começa a oscilar e mover-se caoticamente. Durante esse movimento caótico, o jato se alonga e se torna muito fino e sólido, devido à evaporação do solvente ou solidificação do fundido. (1) Finalmente, ao atingir o coletor, o jato se deposita de um modo aleatório criando uma manta de fibras finas.

O objetivo principal deste trabalho é estudar os possíveis efeitos da adição de acetato de zinco na eletrofiação do polímero PHB. Para tal fim foram preparadas soluções de PHB em clorofórmio contendo diferentes concentrações de acetato de zinco. Testes de viscosidade e condutividade elétrica foram realizados nas soluções. A eletrofiação foi feita mantendo-se os parâmetros iguais para cada solução e a morfologia das membranas eletrofiadas foi caracterizada por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

Esperava-se que a adição de acetato de zinco tivesse influencia na condutividade elétrica da solução e assim levasse a uma redução do diâmetro das fibras eletrofiadas em função do aumento do sal. Porém, o que se notou através dos experimentos realizados foi que

não houve alteração da condutividade elétrica das soluções. A análise das micrografias eletrônicas de varredura revelou que não houve alteração no diâmetro das fibras eletrofiadas.

2. Revisão Bibliográfica

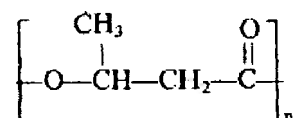
2.1. Poli(3-hidroxibutirato) (PHB)

Atualmente, plásticos e polímeros sintéticos são majoritariamente produzidos por derivados petroquímicos que não podem ser decompostos. Durante as últimas décadas, a produção de polímeros microbianos tem sido colocada em evidência como uma alternativa de material biodegradável.

O polímero microbiano PHB é um poliéster linear de ácido D(-)-3-hidroxibutílico que foi descoberto pela primeira vez pelo pesquisador francês Maurice Lemoigne em 1925. (2)

O PHB é conhecido por ser o representante mais abundante da classe de compostos referidos como poli(hidroxialcanoato)s (PHAs) e é produzido por diferentes tipos de microorganismos a partir de fontes renováveis.

É um poliéster não solúvel em água e 100% biodegradável, com alta temperatura de fusão e alto grau de cristalinidade. É termoplástico, duro e frágil, com propriedades mecânicas comparáveis as do polipropileno isostático. (3) O polímero é pouco permeável ao oxigênio, água e gás carbônico. Possui estrutura química descrita por



2.1.1. Exploração comercial do PHB

A grande maioria dos plásticos comerciais são polímeros derivados do petróleo e não são biodegradáveis. O PHB, por ser biodegradável, derivado de fontes renováveis e termoplástico possui considerável interesse comercial. (4)

O polímero possui ponto de fusão a cerca de 175° C e pode ser moldado em filmes micrométricos, tecido em monofilamentos e produzido em forma similar a algodão. É vendido em *pellets* ou em solução para consumidores que queiram moldá-lo como filme ou tecer monofilamentos.

O PHB é biocompatível e sua degradação pode ocorrer pelo metabolismo dos humanos. Por esta razão, o polímero têm atraído a atenção do segmento médico para produção de filamentos para suturas cirúrgicas. (4)

Na indústria farmacêutica, é usado para fabricação de cápsulas para liberação controlada de medicamentos no organismo. (4)

Por ser completamente biodegradável desperta especial interesse no setor de embalagem de alimentos, permitindo que o bioplástico seja descartado mesmo com resíduos de alimentos e ser facilmente compostado após o uso. (4)

2.1.3. Produção do PHB

O PHB é sintetizado por microrganismos (como *Ralstonia eutrophus* or *Bacillus megaterium*) aparentemente em resposta a condições de stress fisiológico com limitação de nutrientes. (4) Atua nos microrganismos como reserva de carbono e energia sendo metabolizado quando as fontes convencionais de energia não estão disponíveis. (4)

Através da fotossíntese, o dióxido de carbono da atmosfera é convertido em carboidratos, que são a matéria prima do PHB. O PHB pode ser produzido a partir da glucose ou resíduos agrícolas como, por exemplo, melaços ou material refinado do processamento de açúcar de beterraba ou cana-de-açúcar. Os microorganismos selecionados são usados no processo de fermentação. Aproximadamente três quilos de açúcar são necessários para obtenção de um quilo de PHB. (5)

Na década de 80, a indústria britânica ICI desenvolveu uma planta piloto para produção do PHB, que foi descontinuada devido ao elevado custo. Em 1996, a Monsanto

comprou da ICI as patentes para a biosíntese do polímero, vendendo-as posteriormente em 2001 para a empresa americana Metabolix. (6)

No Brasil, o PHB tem sido produzido de maneira pioneira a partir da sacarose, integrada a linhas de produção de usinas de cana de açúcar. Nessa aplicação, subprodutos da produção do bioetanol, como iso-pentanol, são usados como solvente para o PHB. O rendimento de extração do processo é de 95%. Embora o grau de pureza do material seja descrito como sendo maior que 98%, o produto possui uma cor amarelada a acastanhada. Além disso, uma perda significativa de massa molecular é observada. (7)

2.1.4. Propriedades do PHB

Dentre as propriedades do PHB, é possível destacar:

- Baixa permeabilidade ao oxigênio, água e dióxido de carbono;
- Boa resistência a ultravioleta;
- Baixa resistência a ácidos e bases;
- Biocompatível;
- Atóxico;
- Solúvel em clorofórmio;
- Diferentemente da maioria dos demais plásticos biodegradáveis é insolúvel em água e resistente à degradação eletrolítica;
- Resistência a tração de 40 MPa (próxima a do polipropileno);
- Ponto de fusão = 175° C; (8)

O PHB possui algumas desvantagens se comparado com polímeros derivados do petróleo. A Tabela 1, a seguir, mostra comparação entre o PHB e o Polipropileno (PP). É possível verificar que o PHB é mais duro e quebradiço que o PP (por ser mais cristalino), tem menor resistência a solventes e quebra com pequena elongação. Quanto ao ponto de fusão e resistência a tração o PHB e o PP apresentam comportamentos similares. O PHB, por sua vez, é superior com relação resistência UV e, mais importante, quanto à biodegradabilidade.

Tabela 1 - Propriedades do PHB *versus* o PP. (8)

Propriedade	PHB	Polipropileno
Massa molar (10^5 g/mol)	1-8	2,2-7
Densidade, ρ (kg/dm ³)	1,25	0,905
Ponto de fusão (°C)	171 - 182	176
Cristalinidade (%)	80	70
Transição Vítrea (°C)	5 - 10	-10
Permeabilidade a O_2 (cm ³ /(m ² .kPaday))	0,4	17
Resistência UV	boa	ruim
Resistência à solvents	ruim	Boa
Resistência à tração (MPa)	40	38
Taxa de alongação (%)	6	400
Módulo de Young	3,5	1,7
Biodegradável	sim	não

2.2. Polímeros antimicrobianos

As infecções causadas por microrganismos patogênicos são de grande preocupação em muitos campos de saúde e higiene. Doenças infecciosas matam mais pessoas no mundo do que qualquer outra causa. Essas são desencadeadas por germes (bactérias, vírus, fungos e protozoários), que são encontrados em todos os lugares. Geralmente, essas infecções são combatidas com agentes antimicrobianos. Um problema na ação desses agentes antimicrobianos é o fato de os microrganismos serem resistentes, que rápida e facilmente transformam seus genes, dificultando sua eliminação. (9)

Polímeros sintéticos antimicrobianos apresentam uma grande variedade de possibilidades de aplicações em áreas de medicina, farmácia, aeronáutica, alimentação, entre outras, devido às suas propriedades não tóxicas e não irritantes, a sua melhorada e prolongada atividade antimicrobiana, em comparação com os agentes antibacterianos de baixa massa molar. Esses agentes apresentam desvantagens como toxicidade e curto prazo de ação antimicrobiana. Além disso, o aumento da utilização de antibióticos em alimentos de animais e medicamentos está provocando a resistência microbiana o que gera um sério impacto na saúde pública. Antibióticos convencionais penetram nos microrganismos sem danificar a

parede celular de bactérias. Em contraste, polímeros antimicrobianos podem destruir a membrana bacteriana o que pode ajudar a prevenir a resistência aos antibióticos. (9)

O uso de sistemas antimicrobianos potentes pode ajudar a mitigar, combater e/ou erradicar infecções. Neste sentido, os polímeros, devido às suas propriedades intrínsecas, são extensivamente e eficientemente empregados neste campo. Portanto, a utilização de materiais poliméricos com propriedades antimicrobianas (Figura 1) ganha um crescente interesse, tanto do ponto de vista acadêmico quanto do industrial. (9)

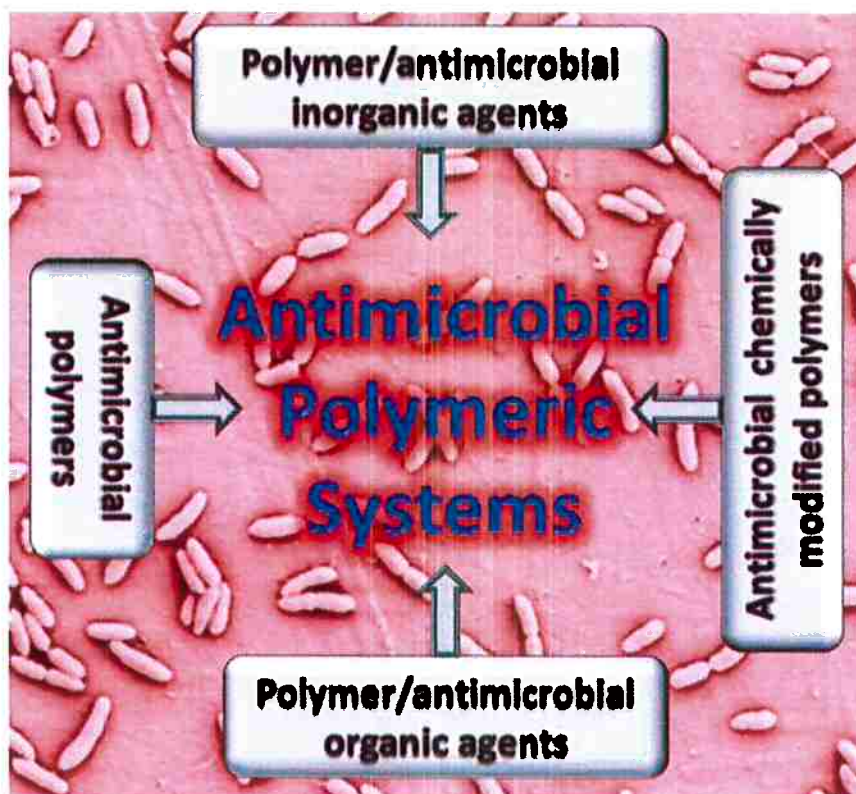


Figura 1 - Exemplos de materiais poliméricos com ação antimicrobiana. (9)

Os polímeros podem atuar como matrizes dos materiais que contêm agentes antimicrobianos. Portanto, as características do polímero usado, tal como a sua hidrofiliabilidade ou o sua massa molar têm uma grande influência sobre a atividade antimicrobiana final.

O desenvolvimento de polímeros com ação própria antimicrobiana é também uma importante área de investigação que foca no problema de contaminação por microrganismos. Nesses polímeros o problema da difusão através da matriz polimérica de biocidas de massa molar (que muitas vezes provoca a toxicidade para o corpo humano) é evitado. Além disso, polímeros antimicrobianos geralmente apresentam longo prazo de atividade. (9)

Existe uma série de tipos de polímeros que visam a atividade antimicrobiana. Estes podem ser classificados em muitas diferentes maneiras. Uma forma é usar a estrutura química como a chave característica para fazer as divisões e analisar a sua capacidade. Dessa maneira, os polímeros antimicrobianos ficam divididos da seguinte forma:

2.2.1 Polímeros com atividade antimicrobiana:

- Polímeros com átomos de nitrogênio quaternário:
 - Polímeros contendo estruturas aromáticas ou heterocíclicas
 - Polímeros acrílicos e metacrílicos
 - Polieletrólitos ou eletrólitos conjugados catiônicos
 - Polissiloxanos
 - Polímeros ramificados e dendríticos
 - Polímeros com grupos amônio quaternário finais: oxazolinas
 - Polímeros contendo nitrogênio quaternário na cadeia principal
- Polímeros contendo guanidina
- Polímeros que imitam peptídeos naturais:
 - Peptídeos sintéticos
 - Polímeros com cadeia principal de arilamida e fenilenoetilenos
 - Derivados de polinorborneno
- Polímeros contendo halogênio:
 - Polímeros contendo fluor
 - Polímeros metacrilato de fenila contendo cloro
 - N-halaminas poliméricas
- Polímeros contendo derivados de fósforo e enxofre
- Polímeros derivados de fenol e de ácido benzóico

- Polímeros organometálicos
- Outras estruturas moleculares

2.2.2. Polímeros modificados para alcançar a atividade antimicrobiana:

- Incorporação covalente de compostos de baixa massa molar antimicrobianos
- Acoplamento de peptídeos antimicrobianos
- Enxerto de outros polímeros antimicrobianos

2.2.3. Polímeros com compostos orgânicos antimicrobianos:

- A adição de compostos de baixa massa molar antimicrobianos
- Blendas de polímeros antimicrobianos

2.2.4. Polímeros com compostos orgânicos antimicrobianos:

- Adição de partículas de metal
- Inserção de óxidos:
 - Dióxido de titânio
 - Outros óxidos
- Inclusão de sistemas inorgânicos modificados antimicrobianos

Nano partículas de prata, AgNP, são provavelmente as partículas mais usadas como agente antimicrobiano em poli-alfanuméricos nanocompósitos. A prata e os seus compostos são bem conhecidos pela sua atividade bactericida, bem como pelo o seu amplo espectro antimicrobiano contra bactérias, vírus e fungos. Além disso, a prata apresenta toxicidade muito mais elevada para os microrganismos do que para células de mamíferos. Prata em seu estado metálico pode reagir com a umidade a ser ionizada, liberando íons de Ag^+ altamente reativos. A prata ionizada pode ligar-se a proteínas causando alterações estruturais na parede celular e também nas membranas nucleares provocando a morte celular. O íon Ag^+ também forma complexos com bases contidas no DNA e RNA inibindo a replicação dos microrganismos. Além disso, o tamanho e a forma das nanopartículas de prata influenciam o comportamento antimicrobiano, bem como o seu número de oxidação na matriz, Ag^0 ou Ag^+ . (9)

Partículas de cobre também são conhecidas por suas atividades antimicrobianas. Nanocompósitos de PP contendo diferentes quantidades de nanopartículas de Cu e a incorporação de nanopartículas de cobre na superfície de polímeros são exemplos de estudos a respeito dessa atividade do Cu nos polímeros. (9)

Portanto, existem muitas estratégias para desenvolver polímeros sintéticos antimicrobianos, com diferentes modos de ação sobre os microrganismos. Há também uma preocupação para produzir sistemas de baixo custo. Em suma, o futuro destes materiais vai passar por uma combinação de diferentes abordagens, a investigação contínua sobre a ação biocida destes sistemas promissores. (9)

2.3. Eletrofiação

Os princípios da eletrofiação podem ser explicados com base no diagrama mostrado na Figura 2. A montagem básica da eletrofiação consiste em três componentes principais: um sistema de alimentação, uma fonte de alta tensão e um coletor aterrado. O sistema de alimentação consiste num recipiente com um líquido precursor (polímero em solução, fundido, em sol-gel, etc.), de uma fieira (geralmente uma agulha fina de metal com diâmetro interior de cerca de $10\text{ }\mu\text{m}$) e uma bomba de injeção que pode injetar o precursor a uma taxa constante. A gotícula de precursor na ponta da agulha fica carregada devido à ligação da agulha na alta tensão. (1)

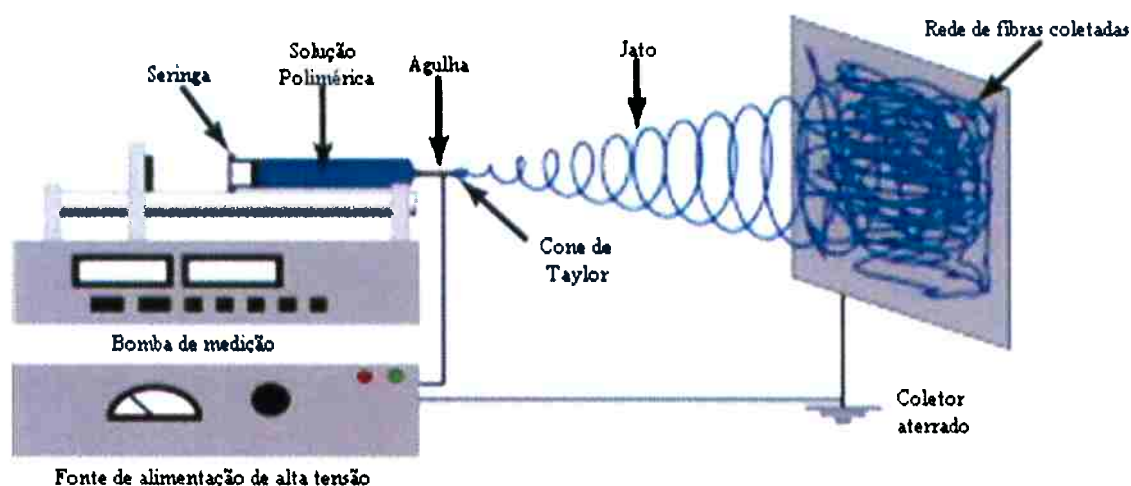


Figura 2 - Esquema de um aparelho de eletrofição. (1)

A força criada pelo campo elétrico atua no sentido oposto à tensão superficial da solução e alonga a gota a uma forma cônica chamada de cone Taylor. Quando a força elétrica é forte o suficiente para superar a tensão superficial, um jato fino do precursor líquido é ejetado a partir da ponta do cone Taylor. O jato sai reto e estável perto da agulha. Em certo ponto, devido a instabilidades no campo elétrico, o jato começa a oscilar e mover-se caoticamente. Durante esse movimento caótico, o jato se alonga e se torna muito fino e sólido, devido à evaporação do solvente ou solidificação do fundido. (1) Finalmente, ao atingir o coletor, o jato se deposita de um modo aleatório criando uma manta de fibras finas.

As propriedades finais das fibras eletrofiadas dependem, além da seleção da matéria-prima, de parâmetros de processo. Fibras com diferentes diâmetros, morfologia, estruturas secundárias na superfície, e arranjos de fibras podem ser produzidas através da variação das condições de eletrofição. Nanofibras uniformes são preferidas para a maioria das aplicações. (1)

Tabela 2 - Parâmetros da eletrofição. (1)

Material Properties	Process Parameters	Equipment Design	Ambient Conditions
Viscosity	Electrical field strength	Needle design	Relative humidity
Conductivity	Solution charge polarity	Collector geometry	Temperature
Solvent volatility	Electrical signal type		Air velocity
Surface tension	Tip to collector distance		Surrounding medium
Polymer MW	Flow rate		
Polymer type	Collector take-up velocity		

A viscosidade da solução do precursor deve ser selecionada em um intervalo específico para permitir a formação de fibras. Se a viscosidade é muito baixa, o jato colapsa em gotículas antes que o solvente evapore, e não há formação de fibras. Uma solução com uma viscosidade demasiadamente elevada não pode superar as suas forças viscoelásticas, o que leva à formação de gotículas em vez de fibras. Dentro do intervalo possível de viscosidade para a formação de fibras, um aumento da viscosidade da solução gera fibras com um maior diâmetro. A viscosidade das soluções depende dos solventes ou dos polímeros usados e pode ser controlada ajustando a concentração do polímero na solução e a temperatura da solução. Concentração maior de polímero aumenta a viscosidade da solução e temperaturas mais elevadas a reduzem. (1)

O efeito da massa molar do polímero é semelhante ao efeito da viscosidade. Um aumento na massa molar do polímero aumenta o diâmetro da fibra. Em concentrações maiores fibras uniformes são produzidas independentemente da massa molar do polímero. (1)

A tensão superficial de uma solução depende da sua composição química e age para minimizar a área de superfície tentando converter um jato em gotas. Portanto, uma solução com tensão de superfície elevada tende a formar mais grãos e/ou gotículas. (1)

Na Figura 3, é possível observar imagens feitas por um microscópio eletrônico de varredura (MEV) de fibras resultantes da eletrofiação de solução polimérica menos concentrada. Observa-se nessas imagens uma elevada concentração de grânulos e fibras finas e curtas. A concentração dos grânulos e também o número de fibras aumenta como uma função da tensão aplicada. Como a viscosidade tem uma influência muito forte no processo de eletrofiação, diferentes características podem ser esperadas para as fibras depositadas. (10)

A Figura 4 mostra imagens de MEV de fibras eletrofiadas usando uma solução a 6% de polímero. Observam-se fibras lisas (não têm grânulos) e algumas variações nos diâmetros das fibras. Em média, os diâmetros das fibras e o número de fibras aumentam como uma função da tensão aplicada. (10)

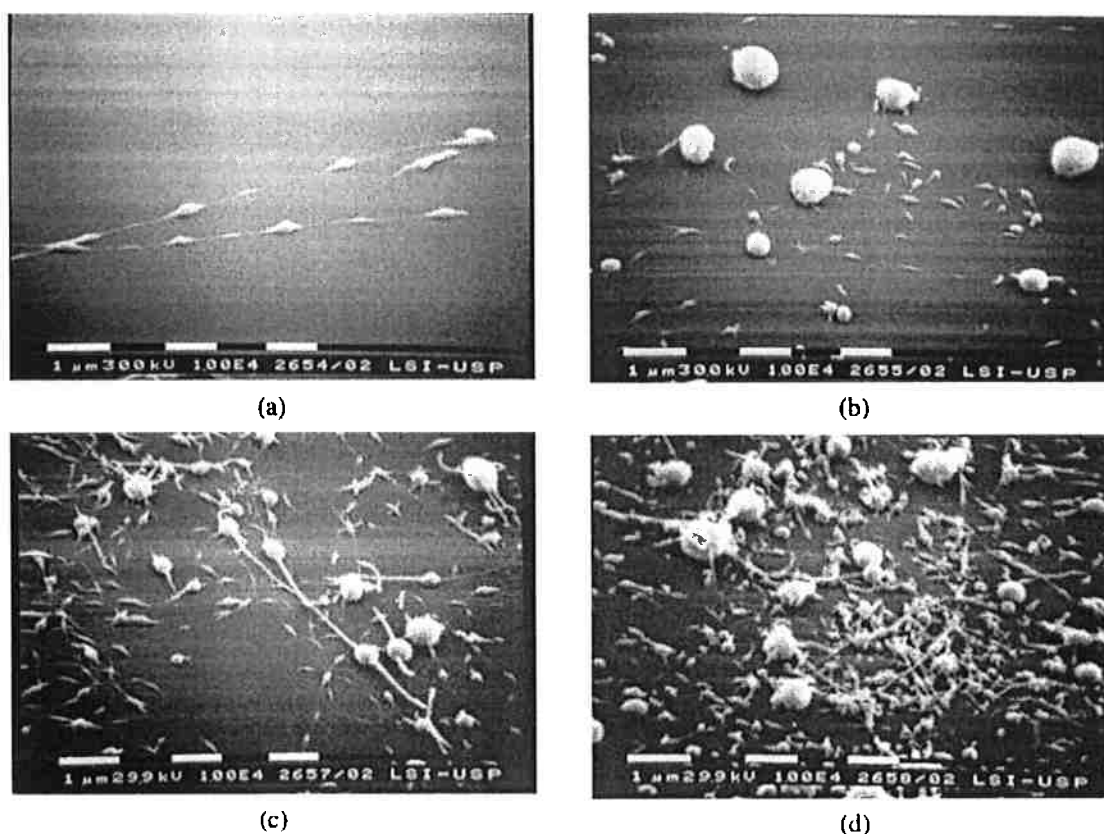


Figura 3 - MEV de fibras eletrofiadas como uma função da tensão aplicada, para a concentração de solução de 2% de polímero e uma distância fixa de 15 cm da ponta até o coletor. a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV, e d) 20 kV. (10)

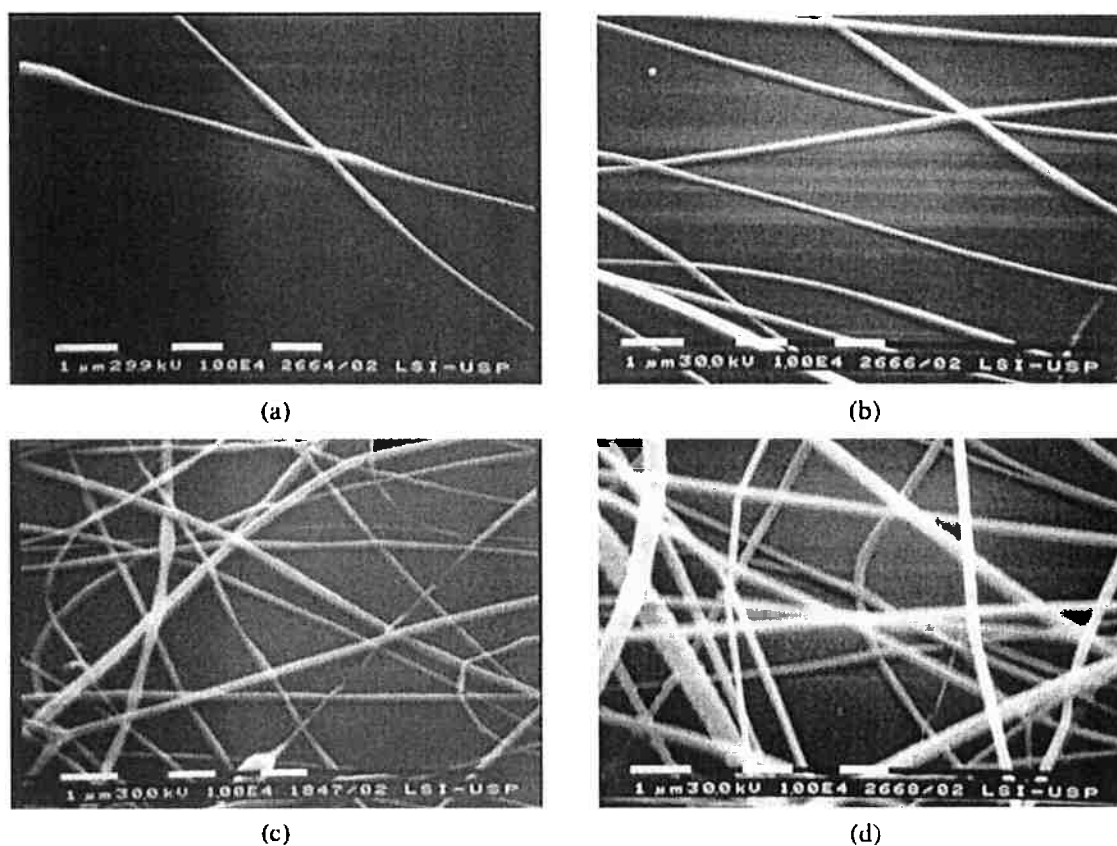


Figura 4 - MEV de fibras eletrofiadas como uma função da tensão aplicada, para uma concentração da solução de 6% e uma distância fixa de 15 cm entre a ponta e o coletor. a) 4 kV; b) 8 kV; c) 16 kV, e d) 20 kV. (10)

Outra propriedade importante de uma solução precursora é a sua condutividade. Condutividade mais alta aumenta a influência do campo elétrico no alongamento do jato, levando à formação de fibras mais finas e uniformes com menos grãos. Esta propriedade pode ser induzida pela adição de alguns materiais condutores na solução (por exemplo, sais iônicos). (1)

A volatilidade do solvente afeta tanto o diâmetro da fibra quanto a rugosidade da superfície da fibra. A rápida evaporação do solvente reduz o tempo de secagem do jato e, portanto, gera fibras mais grosseiras. Além disso, a utilização de uma combinação de dois solventes com taxas de evaporação diferentes leva à formação de poros na superfície da fibra, devido à separação de fase. Este efeito ocorre porque a rápida evaporação de um dos solventes de um jato cria regiões ricas e pobres de polímero. A região rica em polímero solidifica rapidamente, devido ao baixo conteúdo de solvente, e forma uma matriz, e a região pobre formar poros. (1)

Dentre as variáveis do processo, as características do campo elétrico, a taxa de fluxo de solução e a distância para o coletor são as mais importantes. A voltagem do campo elétrico deve ser suficientemente elevada para ultrapassar a tensão superficial da solução e iniciar a formação de jato. Um aumento adicional na tensão tem um duplo efeito em um jato. Isso aumenta a taxa de fluxo da solução, o que leva a um aumento do diâmetro da fibra, porém, ao mesmo tempo, ele cria mais instabilidade do movimento jato, resultando em maior alongamento. Um aumento na tensão também resulta em nível mais elevado de formação de grãos. Eletrofiação de uma solução positivamente carregada conduz a formação de menos grãos e fibras mais uniformes, em comparação com a polaridade negativa. (1)

Embora uma alta taxa de fluxo de solução aumenta a deposição de fibras eletrofiadas e, conseqüentemente, a produtividade de eletrofiação, tem efeitos negativos sobre a qualidade das fibras. Um aumento na taxa de fluxo aumenta o diâmetro das fibras e o tamanho de poros na superfície da fibra. Além disso, a alta taxa de fluxo não permite que o jato se solidifique completamente, resultando em uma coleção de fibras molhadas. Uma alta taxa de fluxo resulta em fibras granuladas ou gotículas.

A distância de deposição das fibras também afeta as propriedades das fibras. Em distâncias curtas, um jato não tem tempo suficiente para alongar e, portanto, fibras muito espessas ou granuladas são criadas. Além disso, nem todos os solventes evaporam e as fibras ficam molhadas o que pode mudar a sua forma de arredondada para achatada. Um aumento da distância de deposição reduz a densidade do grânulo e o diâmetro da fibra. (1)

Alta umidade relativa durante a eletrofiação induz a formação de poros na superfície da fibra. A evaporação do solvente esfria a superfície do jato levando à condensação da umidade do ar, o que deixa impressões sob a forma de poros na superfície da fibra. Além disso, alta humidade pode aumentar ou reduzir o diâmetro da fibra, dependendo do polímero utilizado. Muita umidade no ar pode inibir a evaporação de solvente. Na eletrofiação de solução de polímero a temperatura elevada aumenta a taxa de evaporação do solvente, levando assim a fibras de maior diâmetro. No entanto, o controle da temperatura ambiente é mais importante na eletrofiação de polímeros fundidos para dar ao polímero fundido tempo suficiente para alongar antes da solidificação. (1)

Dentre os parâmetros do equipamento, o que tem a maior influência sobre a morfologia da fibra é o diâmetro interno da agulha. Um aumento do diâmetro da agulha leva à liberação de mais solução, conduzindo assim a um maior diâmetro da fibra. Agulhas podem ser projetadas especificamente para eletrofiação coaxial para produzir fibras ocas. (1)

Na maioria dos experimentos de laboratório, um coletor estático especial é usado. No entanto, as fibras eletrofiadas também podem ser recolhidas em tambores rotativos, o que é importante para uma produção contínua. Um aumento na velocidade de rotação de um tambor de recolha pode, até certo ponto, melhorar as propriedades mecânicas das fibras. Além disso, coletores especificamente projetados, como eletrodos paralelos, disco, coleta em banho de água, entre outros, podem ser usados para obter fibras alinhadas, redes padronizadas ou fios feitos de fibras eletrofiadas. (1)

3. Objetivos

O objetivo principal deste trabalho é estudar os possíveis efeitos da adição de acetato de zinco na eletrofiação do polímero PHB (polihidroxibutirato). Para tal fim foram preparadas soluções de PHB em clorofórmio contendo diferentes concentrações de acetato de zinco. Testes de viscosidade e condutividade elétrica foram realizados nas soluções. A eletrofiação foi feita mantendo-se os parâmetros iguais para cada solução e a morfologia das membranas eletrofiadas foram caracterizadas por microscopia óptica (MO) e microscopia eletrônica de varredura (MEV).

4. Materiais e Métodos

Os seguintes passos foram seguidos durante este trabalho:

- Preparação das soluções;
- Teste de viscosidade;
- Teste de condutividade elétrica;
- Eletrofição;
- Observação das membranas eletrofiadas no MO;
- Observação das membranas eletrofiadas no MEV.

O PHB ($M_w = 270000$ g/mol (11)) utilizado foi fornecido pela PHB S. A.

4.1. Preparação das soluções

Foram feitas três soluções com 10% de PHB em solução de clorofórmio e diferentes concentrações de acetato de zinco (0%, 3% e 6% de acetato de zinco). A Tabela 3 mostra as quantidades utilizadas em cada solução.

Tabela 3 - Soluções preparadas para utilização nos experimentos.

Solução	PHB (g)	Sal (g)	Clorofórmio (mL)	Volume da Solução (mL)	% de Sal na Solução
A	4	0	36,7	40	0%
B	4	1,2	36,0	40	3%
C	4	2,4	35,3	40	6%

As soluções ficaram em banho, a 65° C, com agitação até a completa dissolução do PHB e do acetato de zinco no clorofórmio.

4.2. Teste de viscosidade

O teste de viscosidade foi feito no aparelho Brookfield (modelo DV-II + Pro).

Primeiramente foi feita a programação do perfil de velocidade rotacional no qual o aparelho iria funcionar. Foi escolhida uma programação inicial na qual a velocidade de rotação era incrementada em 1rpm por minuto, porém, nessa rotina o torque necessário para rotacionar o *spindle* superou a taxa de 110%, o que, de acordo com o manual do instrumento, gera medições não confiáveis além de por em risco a integridade do aparelho. Então a programação foi refeita seguindo a rotina descrita na Tabela 4 a seguir.

Tabela 4 - Programa usado no viscosímetro.

Velocidade (rpm)	Intervalo de Tempo (s)
0,3	210
0,5	120
0,6	30
1,0	30
1,5	30
2,0	30
2,5	30
3,0	330

A solução foi então colocada na câmara de amostra de modo que o *spindle* ficasse completamente imerso.

O programa foi iniciado e como critério de parada foi utilizado o ponto em que a taxa de torque ultrapassava 110%.

4.3. Teste de condutividade elétrica

O teste de condutividade elétrica foi feito utilizando um condutivímetro digital Instrutherm, modelo CDR-870.

Foi selecionada a escala de medição do instrumento de 200 μ S. Nesse modo o instrumento consegue tomar medidas de 0,1 a 199,9 μ S com uma resolução de 0,1 μ S e uma precisão de $\pm$ (2% F.S +1 D).

As três soluções foram colocadas em béqueres e as leituras foram feitas.

Para fim de referência também foram feitos testes de condutividade nas seguintes substâncias: água mineral; água destilada; clorofórmio; solução de clorofórmio a 2% de acetato de zinco; solução de água a 2% de acetato de zinco. Para a análise da solução de água a 2% de acetato de zinco foi necessário alterar a escala de medição, que foi acertada em 20mS.

4.4. Eletrofiação

4.4.1. Aparelhos utilizados

Esta etapa do trabalho foi realizada no Laboratório de Transformação de Polímeros. O sistema de eletrofiação é constituído dos seguintes itens:

- Bomba infusora de seringa;
- Seringa de vidro de 20 ml;
- Agulha de aço (22G – OD 0,72 x 0,41 mm);
- Fonte de tensão;
- Coletor plano e estático;
- Papel alumínio.

A Figura 5 mostra o esquema do aparelho de eletrofiação que foi usado.

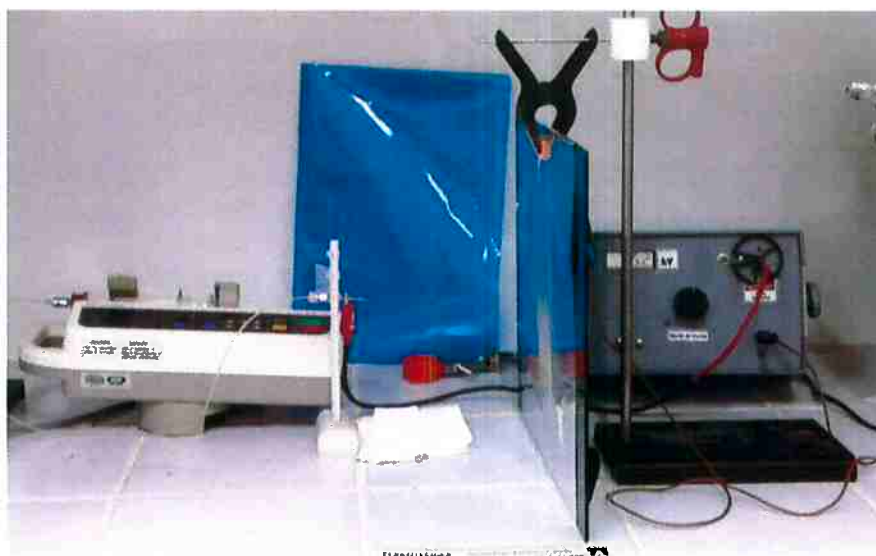


Figura 5 - Esquema do aparelho de eletrospiação utilizado neste experimento.

4.4.2. Parâmetros utilizados

Os parâmetros que determinaram o processo de eletrospiação deste trabalho foram: tensão, distância da agulha injetora ao coletor e fluxo de injeção. A Tabela 5 mostra o valor dos parâmetros utilizados neste experimento.

Tabela 5 - Parâmetros utilizados neste trabalho no processo de eletrospiação.

Tensão	Distância	Fluxo
15 (kV)	15 (cm)	1,2 (ml por hora)

Notou-se que para fluxos menores de trabalho não houve formação da malha polimérica devido ao entupimento da agulha pelo polímero causado pela alta volatilidade do clorofórmio.

Por tentativa e erro chegou-se a um fluxo ideal de trabalho de 1,2 ml por hora que foi mantido constante na eletrospiação das três soluções.

4.5. Microscopia Óptica

Após a eletrofiação das três soluções poliméricas chegou-se a três amostras de mantas poliméricas depositadas em papel alumínio.

Para observação dessas mantas em microscópio óptico foi utilizado fita dupla face para a fixação do papel alumínio nas lamínas na tentativa de que o papel alumínio ficasse plano, melhorando assim a observação no microscópio. Porém, notou-se que mesmo assim as amostras apresentaram muitas dobras devido à fragilidade do papel alumínio, o que dificultou bastante a observação e captura de imagem no microscópio.

Escolheu-se a parte periférica das mantas poliméricas para se fazer a observação no microscópio. O microscópio não consegue capturar imagens com diferentes profundidades e a parte periférica possui menos concentração de fibras o que permite uma maior facilidade para se determinar a formação de fibras.

4.6. Microscópio Eletrônico de Varredura (MEV)

As mantas poliméricas apresentam um problema para análise no MEV (modelo Philips EDAX XL30), elas não são condutoras. Para solucionar esse problema, cada amostra foi recoberta por uma fina camada de ouro. Cada amostra foi recortada para uma dimensão de um quadrado de 1 cm por 1 cm, aproximadamente, disposta sobre uma lamina de vidro. Um exemplo de como ficaram as amostras para a observação no microscópio encontrasse na Figura 6.



Figura 6- Amostras das mantas poliméricas depositadas em papel alumínio preparadas para análise no MEV.

Neste caso a parte da manta que foi escolhida para ser analisada no MEV foi a região central, pois nesta encontra-se uma maior concentração de fibras poliméricas.

Foram obtidas imagens com aumentos de 250, 1000, 5000, e 10000 vezes.

5. Resultados e discussão

5.1. Teste de viscosidade

A viscosidade da solução influi fortemente no processo de eletrofiação (1). Por essa razão é importante que se analise o comportamento de cada solução no viscosímetro.

Os dados obtidos para cada solução seguem nas Tabelas 6, 7 e 8.

Note que para cada amostra obteve-se um número diferente de medidas. Isso porque o experimento foi interrompido toda vez que a porcentagem de torque atingia a 110%.

A partir dessas Tabelas foi possível gerar os gráficos de viscosidade *versus* taxa de cisalhamento (Figuras 7, 8 e 9).

Tabela 6 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra A (0% de acetato de zinco).

Viscosidade (cP)	Velocidade (rpm)	% Torque	Taxa de Cisalhamento	Intervalo de Tempo (s)
177,96	0,30	8,90	0,37	210
151,17	0,50	12,60	0,61	120
170,96	0,60	17,10	0,73	30
180,56	1,00	30,10	1,22	30
166,76	1,50	41,70	1,83	30
165,26	2,00	55,10	2,45	30
160,53	2,50	66,90	3,06	30
157,77	3,00	78,90	3,67	30

Tabela 7 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra B (3% de acetato de zinco).

Viscosidade (cP)	Velocidade (rpm)	% Torque	Taxa de Cisalhamento	Intervalo de Tempo (s)
247,95	0,30	12,40	0,37	210
137,97	0,50	11,50	0,61	120
108,98	0,60	10,90	0,73	30
110,38	1,00	18,40	1,22	30
112,38	1,50	28,10	1,83	30
107,08	2,00	35,70	2,45	30
106,54	2,50	44,40	3,06	30
104,18	3,00	52,10	3,67	30
102,28	4,00	68,20	4,89	30
100,18	5,00	83,50	6,12	30

Tabela 8 - Dados coletados do viscosímetro para a amostra C (6% de acetato de zinco).

Viscosidade (cP)	Velocidade (rpm)	% Torque	Taxa de Cisalhamento	Intervalo de Tempo (s)
145,97	0,30	7,30	0,37	210
119,97	0,50	10,00	0,61	120
113,98	0,60	11,40	0,73	30
104,38	1,00	17,40	1,22	30
91,98	1,50	23,00	1,83	30
92,68	2,00	30,90	2,45	30
90,94	2,50	37,90	3,06	30
86,58	3,00	43,30	3,67	30
84,43	4,00	56,30	4,89	30
82,42	5,00	68,70	6,12	30
79,98	6,00	80,00	7,34	30

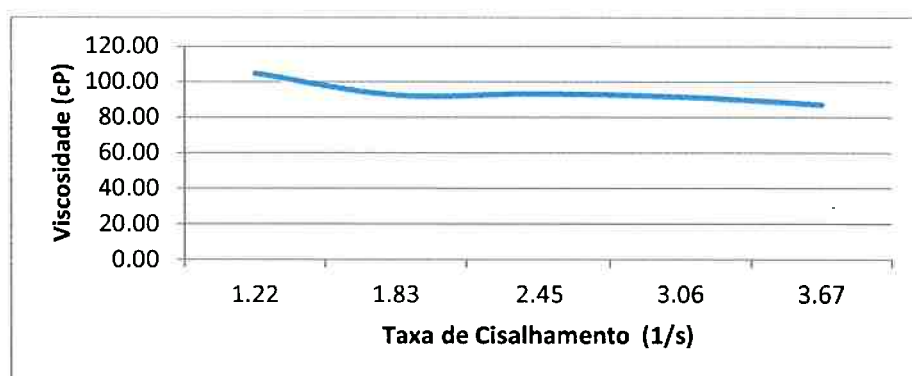


Figura 7 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução A (10% de PHB e 0% de acetato de zinco em solução de clorofórmio).

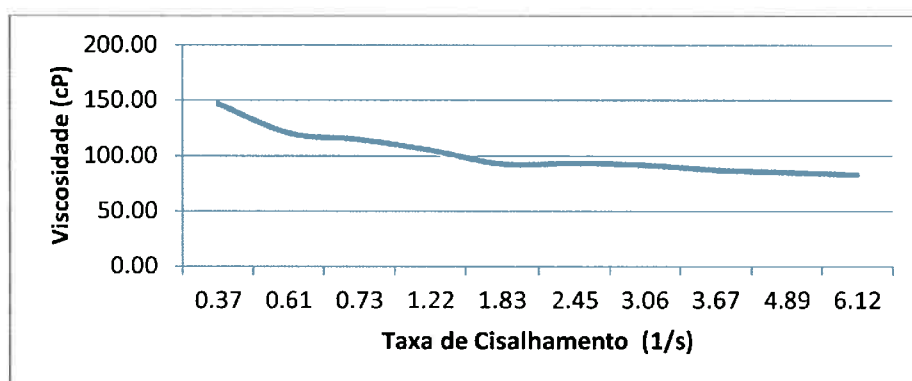


Figura 8 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução B (10% de PHB e 3% de Acetato de zinco em solução de clorofórmio).

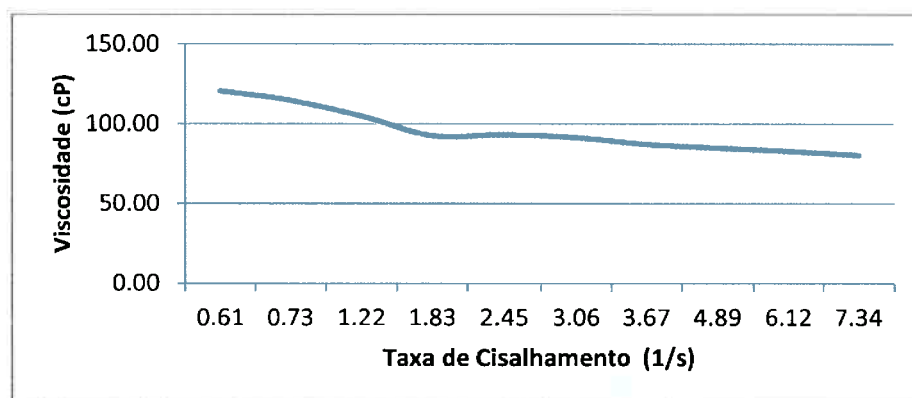


Figura 9 - Gráfico da variação da viscosidade em função da taxa de cisalhamento para a solução C (10% de PHB e 6% de acetato de zinco em solução de clorofórmio).

A partir desses gráficos é possível observar, em um primeiro momento, a redução da viscosidade em função do aumento da taxa de cisalhamento, o que sugere um comportamento pseudoplástico da solução. Porém para valores maiores de cisalhamento observa-se uma tendência de estabilização da solução o que caracteriza um comportamento Newtoniano.

Esses comportamentos das soluções podem ser explicados pela orientação das cadeias moleculares devido ao cisalhamento. Em um primeiro momento, as cadeias encontram-se

entrelaçadas e desorientadas, resistindo mais ao cisalhamento, ou seja, possuem uma maior viscosidade. Porém, com o tempo, o aumento de cisalhamento faz com que essas cadeias se orientem causando a redução da viscosidade. Até que se chega a um equilíbrio e a viscosidade se estabiliza.

O valor mínimo medido de viscosidade das soluções foi tomado para análise de viscosidade das soluções gerando a Tabela 9.

Tabela 9 - Tabela de viscosidades das soluções.

Solução	Acetato de zinco (%)	Viscosidade (cP)
A	0	157,77
B	3	100,18
C	6	79,98

Observando-se a Tabela 8 pode-se dizer que há uma diminuição da viscosidade com o aumento da concentração de acetato de zinco na solução. Esta redução da viscosidade, embora não prevista, pode ser explicada pela mudança na conformação da cadeia polimérica num meio solvente mais polar, que tenderia a apresentar-se como um novelo estatístico mais compacto devido à redução de interação entre polímero-meio solvente. (12) O polímero é o principal responsável pela variação de viscosidade da solução devido, principalmente, às interações secundárias e ao fenômeno de entrelaçamento físico das cadeias de elevadas massas molares. Neste caso, o PHB apresenta elevada massa molar ($M_w = 270000 \text{ g/mol}$ (11)) e a sua concentração nas soluções foi mantida constante. Um gráfico de barras pode mostrar esse comportamento mais nitidamente como mostra a Figura 10.

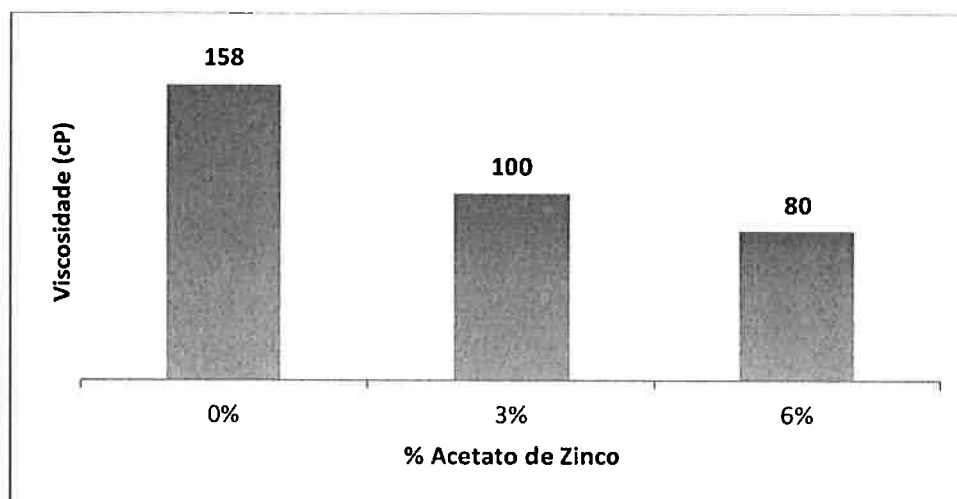


Figura 10 - Gráfico da viscosidade de cada solução em função de sua concentração de acetato de zinco.

5.2. Teste de condutividade elétrica

O teste de condutividade elétrica foi feito com o intuito de observar o efeito da adição de acetato de zinco na condutividade elétrica das soluções e com isso analisar um possível efeito na eletrofiliação das soluções (sabe-se que em alguns polímeros o aumento da condutividade elétrica gera uma diminuição do diâmetro da fibra) (1).

Porém foi obtido um resultado inesperado: a adição do acetato de zinco nas soluções não alterou a condutividade elétrica das soluções. Como se pode observar na Tabela 10.

Tabela 10 - Variação da condutividade elétrica das soluções em função da concentração de acetato de zinco.

Solução	Acetato de zinco (%)	Condutividade Elétrica (μS)
A	0	0
B	3	0
C	6	0

Como esse resultado foi inesperado, foram feitas algumas medições com outras soluções, para usar como referências, e validar o resultado obtido anteriormente. A Tabela 11 mostra as medidas de condutividade elétrica para diferentes soluções.

Tabela 11 - Medidas de condutividade elétrica para diferentes soluções.

Solução	Condutividade Elétrica
Clorofórmio	0(μS)
2% de Acetato de zinco em Clorofórmio	0(μS)
Água destilada	3,7 (μS)
Água mineral	66,8 (μS)
2% de Acetato de zinco em Água	16,55 (mS)

Note que, como citado no item 4.3 da parte de Materiais e Métodos, para a medição da condutividade da solução de água a 2% de acetato de zinco foi necessária a alteração da escala de medição do aparelho (para 20 mS).

A partir dessas medidas é possível observar que a adição de acetato de zinco em clorofórmio não causa nenhum efeito na condutividade elétrica, que resulte em condutividade igual ou maior que $0,1 \mu\text{S}$.

Um efeito diferente é observado quando se adiciona a mesma quantidade de acetato de zinco em água. É possível notar que a condutividade elétrica da solução aumenta consideravelmente com a adição de acetato de zinco. Isso porque os íons se dissociam e conduzem eletricidade.

5.3. Resultados das Microscopias

As mantas poliméricas foram analisadas primeiramente em microscópio óptico. As imagens capturadas não tiveram boa nitidez devido ao alumínio, que mesmo com o cuidado durante a preparação da amostra, é muito frágil e amassa com facilidade, o que dificulta para focalizar as imagens, principalmente as com maior aumento.

As Figuras 11, 12 e 13 mostram a microscopia óptica do resultado da eletrofiação da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio), com 100, 200 e 500 vezes de aumento, respectivamente.

As Figuras 14, 15 e 16 mostram a microscopia óptica do material originado da eletrofiação da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio), com 100, 200 e 500 vezes de aumento, respectivamente.

As Figuras 17, 18 e 19 mostram a microscopia óptica do material coletado através da eletrofiação da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de Acetato de zinco em clorofórmio), com 100, 200 e 500 vezes de aumento, respectivamente.

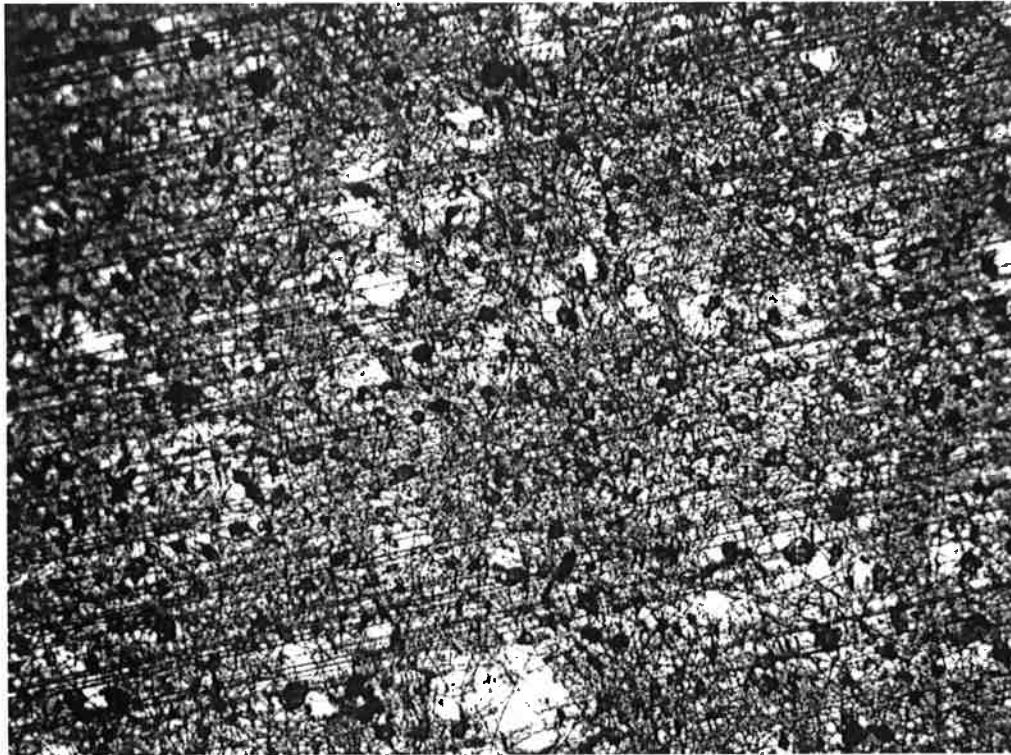


Figura 11 – Microscopia óptica da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.

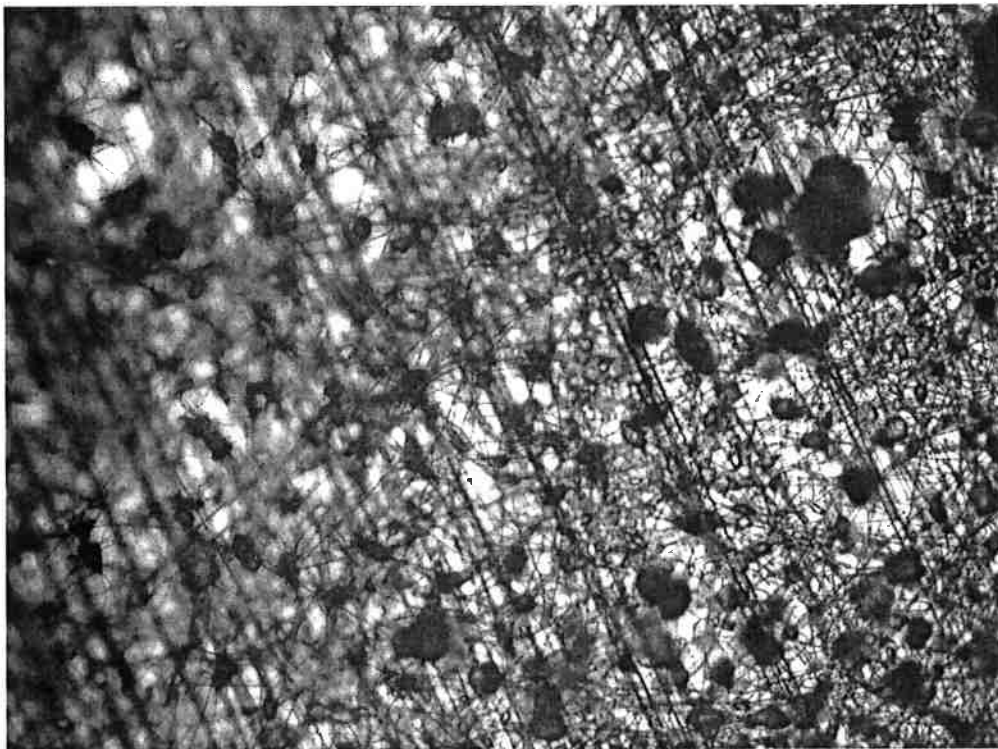


Figura 12 - Microscopia óptica da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.

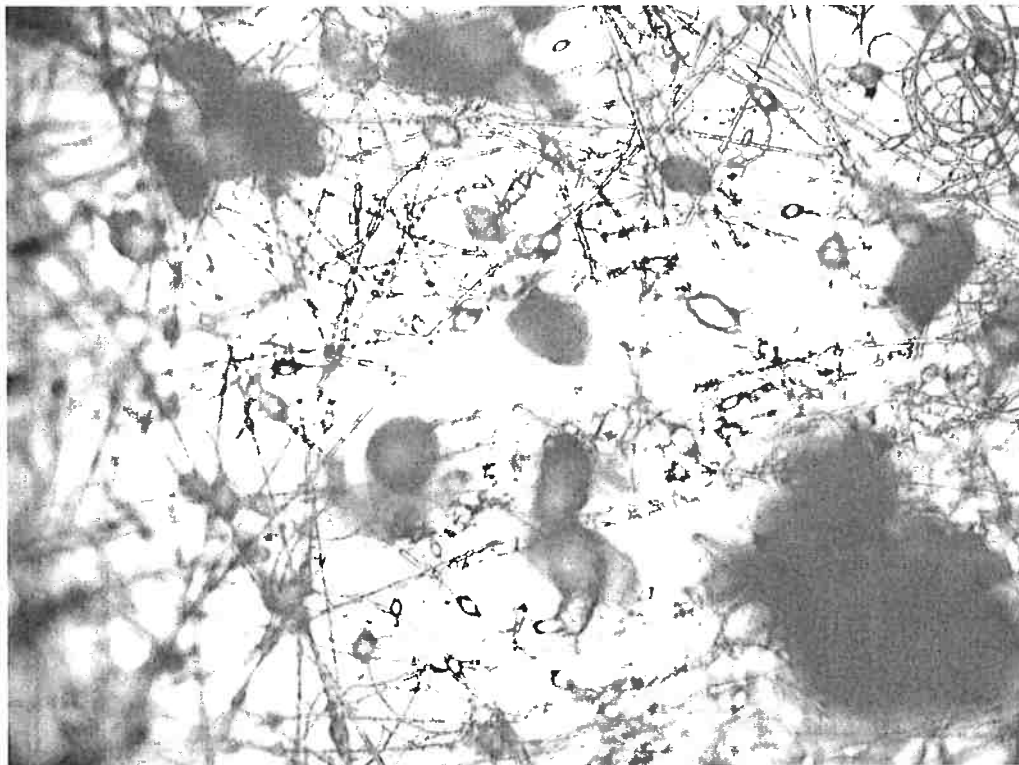


Figura 13 - Microscopia óptica da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de Acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.

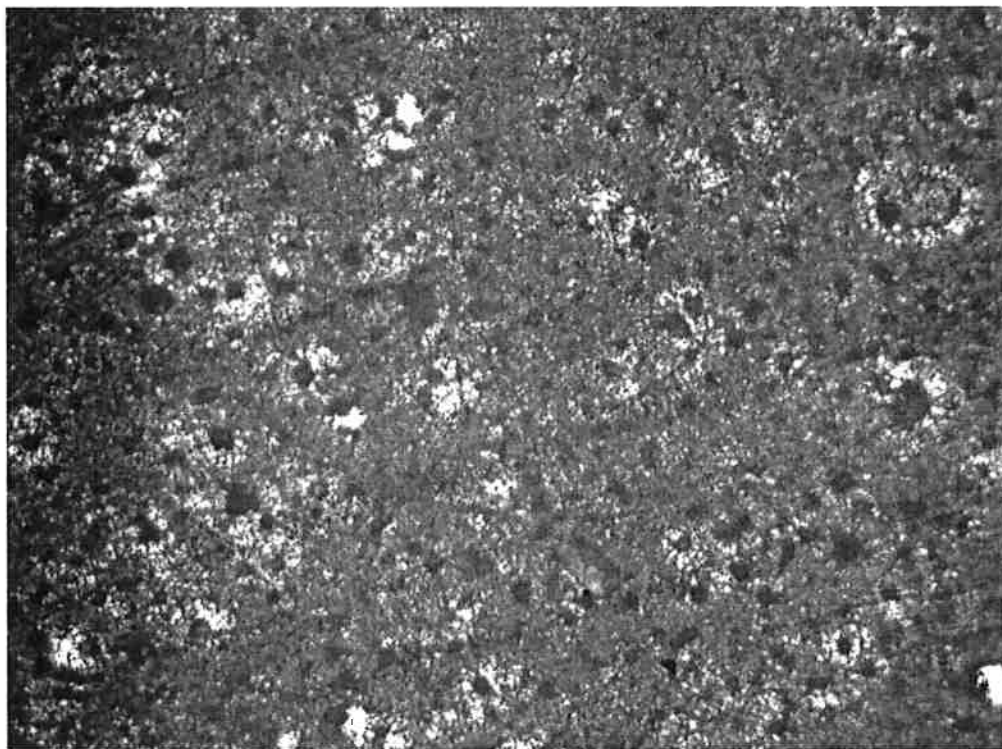


Figura 14 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.

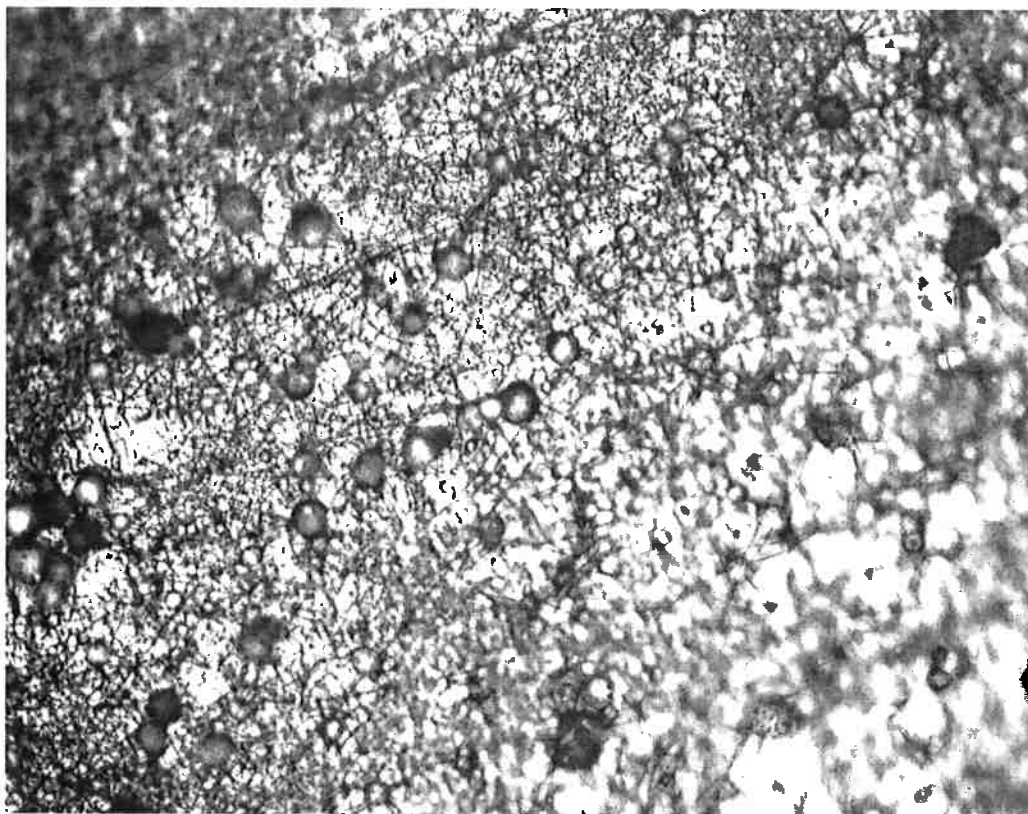


Figura 15 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.

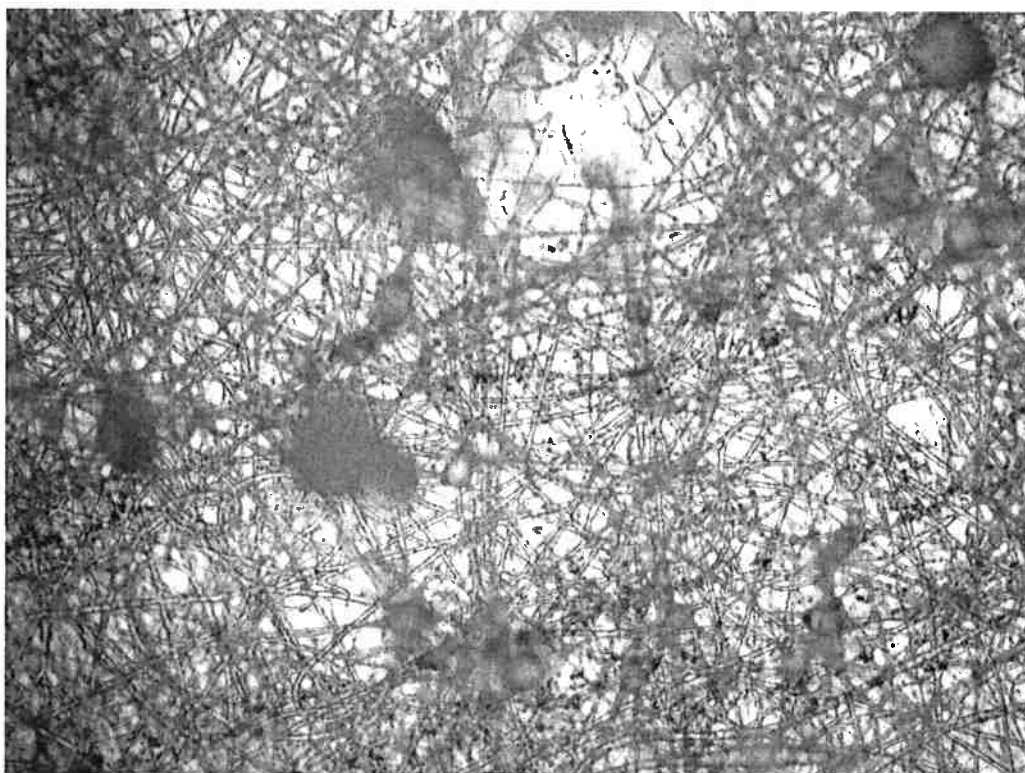


Figura 16 - Microscopia óptica da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.

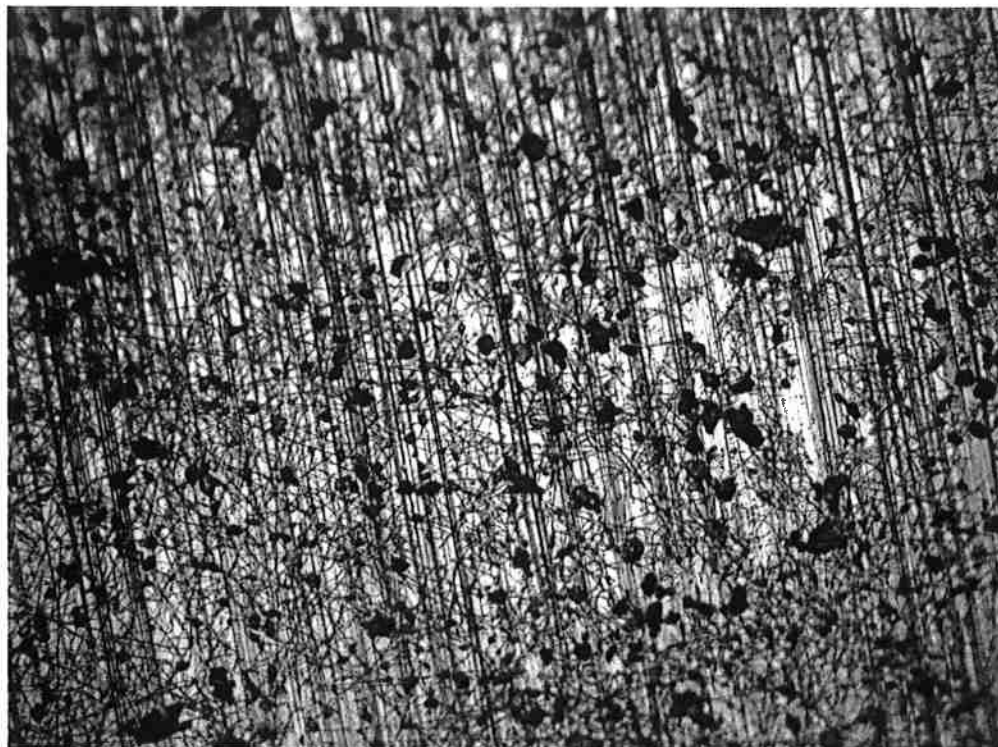


Figura 17 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 100 x de aumento.

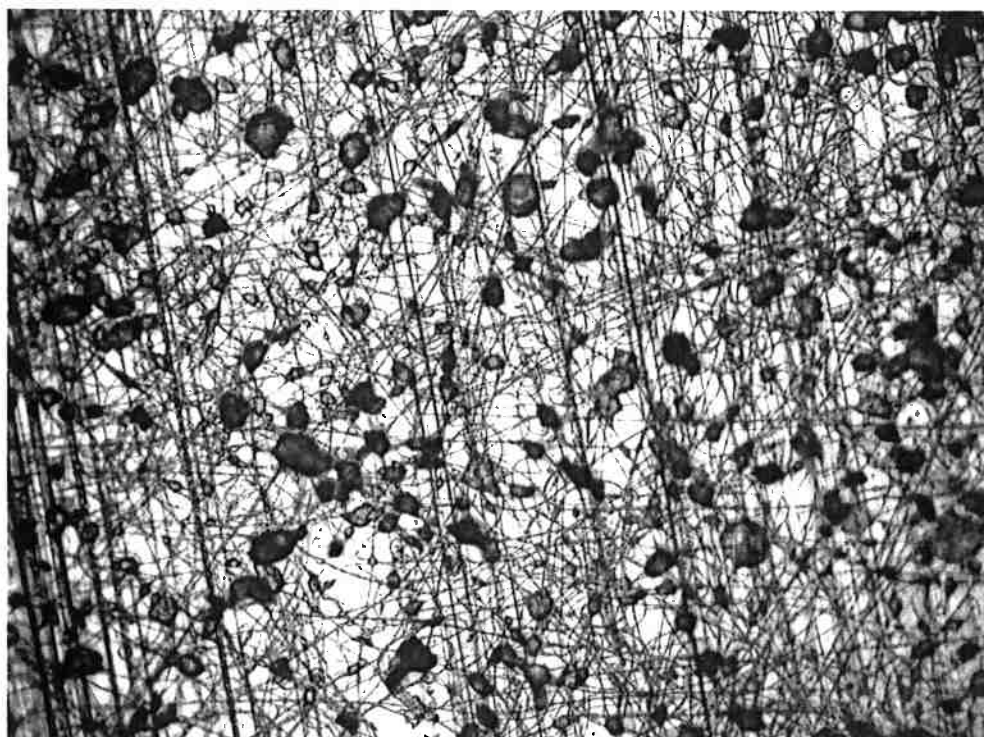


Figura 18 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 200 x de aumento.

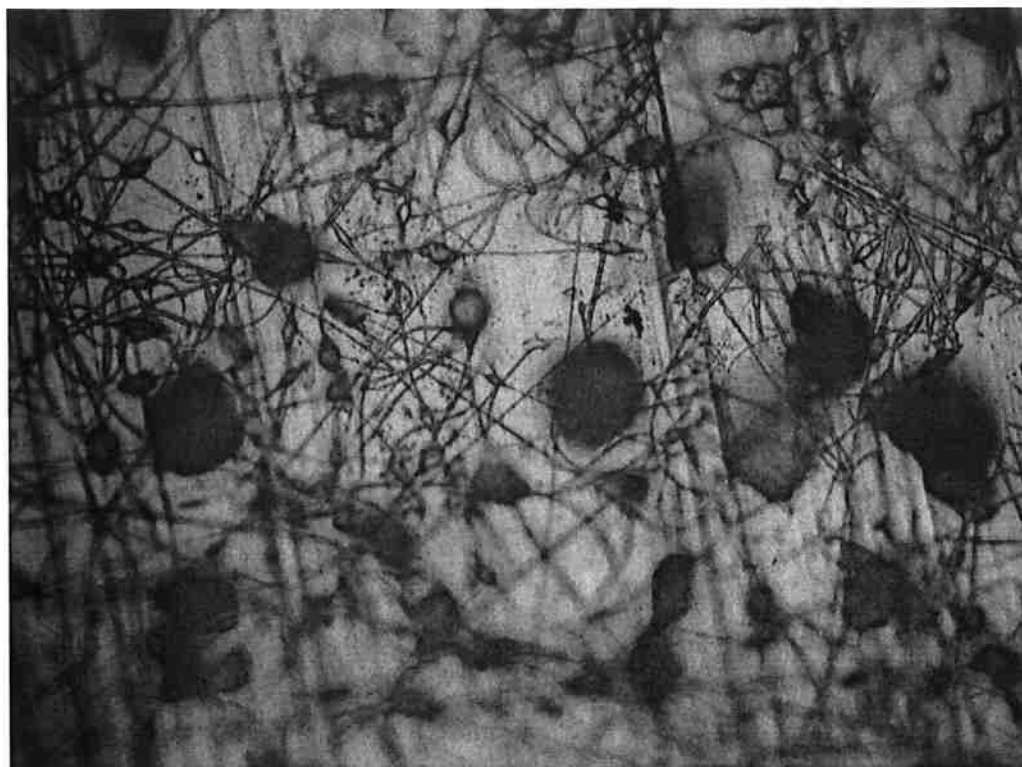


Figura 19 - Microscopia óptica da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 500 x de aumento.

Observando as imagens capturadas é possível observar que as três amostras são compostas de um material heterogêneo, ou seja, composto de fibras (linhas retorcidas nas imagens) e de gotas (pelotas, manchas escuras nas imagens).

Nas amostras A e C é possível observar uma maior predominância de gotas do que de fibras. Já a amostra B é composta predominantemente por fibras.

É possível que a solução contendo apenas PHB seja muito viscosa (para as condições utilizadas na eletrofiação) não superando as forças viscoelásticas e levando portanto à maior formação de gotículas em vez de fibras.

Já as amostras B e C diferenciam-se pela quantidade de acetato de zinco adicionado o que deve influir na interação física por embaraçamento das cadeias, de modo que, em C, apesar da redução da viscosidade e consequente redução da recuperação elástica durante a eletrofiação, pôde ocorrer também redução do volume hidrodinâmico ocupado pelo novelo estatístico mais compacto.

Como o objetivo desse trabalho era o de analisar o efeito da adição de acetato de zinco nas fibras derivadas da eletrofiação de PHB, uma vez que houve formação de fibras, o resultado foi considerado satisfatório para que se pudesse prosseguir para a próxima etapa de análise das microscopias eletrônicas de varredura.

As análises feitas nas imagens capturadas das amostras no MEV tiveram o objetivo principal de se observar as possíveis diferenças de diâmetro de fibra das mantas poliméricas das três amostras.

As Figuras 20, 21 e 22 são as imagens capturadas pelo microscópio eletrônico de varredura do produto da eletrofiação da amostra A, com aumentos de 250, 1000, 5000, e 10000 vezes, respectivamente.

As Figuras 24, 25 e 26 são as imagens capturadas pelo microscópio eletrônico de varredura do material obtido da eletrofiação da amostra B, com aumentos de 250, 1000, 5000, e 10000 vezes, respectivamente.

As Figuras 28, 29 e 30 são as imagens capturadas pelo microscópio eletrônico de varredura do material obtido da eletrofiação da amostra C com aumentos de 250, 1000, 5000, e 10000 vezes respectivamente.

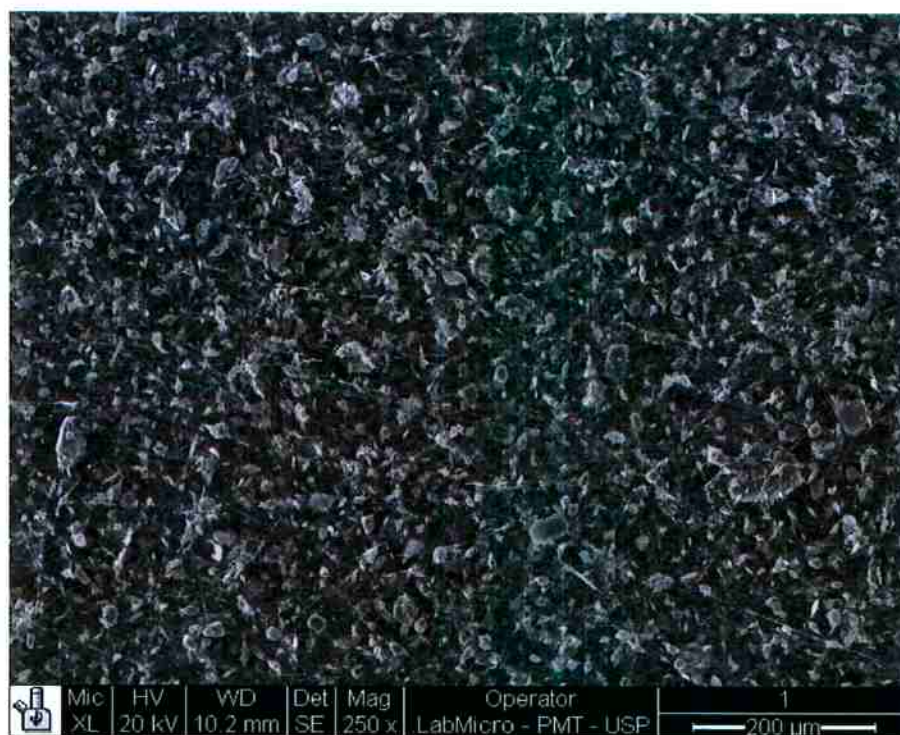


Figura 20 -Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.

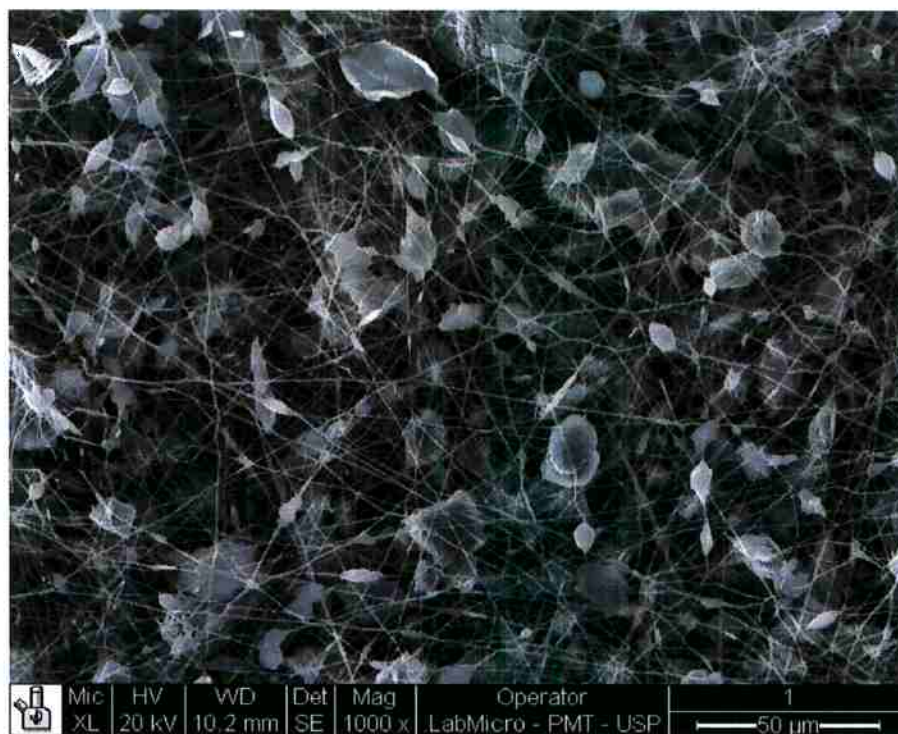


Figura 21 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.

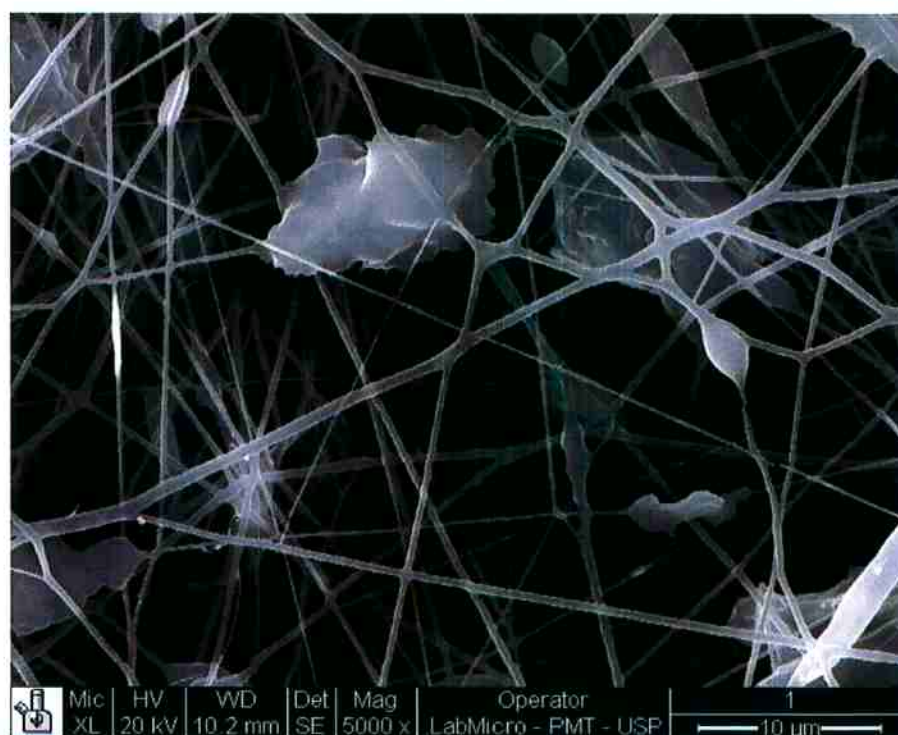


Figura 22 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.



Figura 23 -Microscopia eletrônica de varredura da amostra A (solução contendo 10% de PHB e 0% de Acetato de zinco em clorofórmio) com 10000 x de aumento.

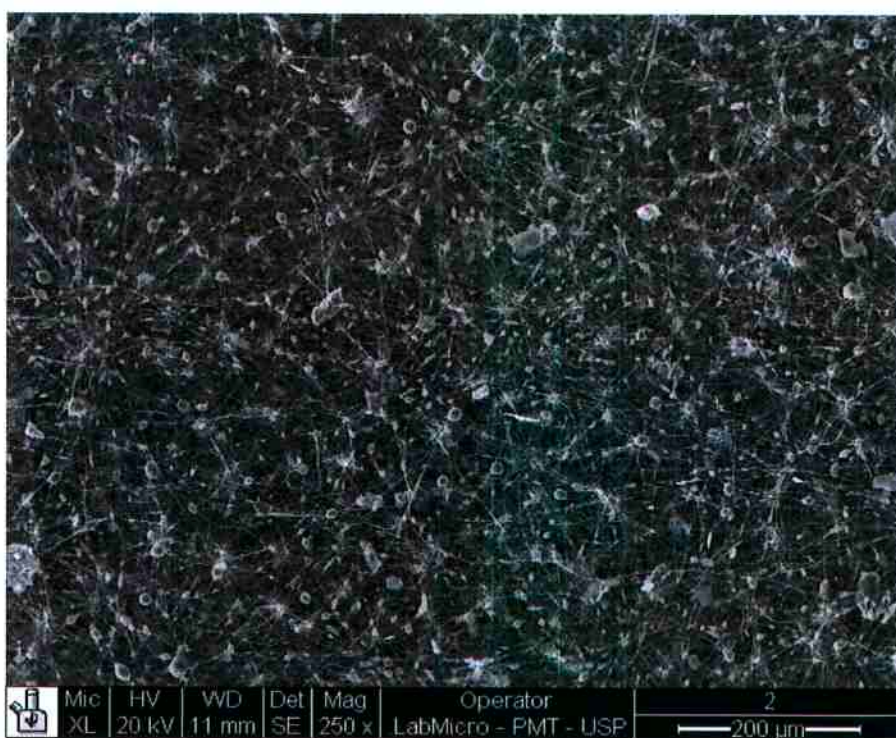


Figura 24 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.

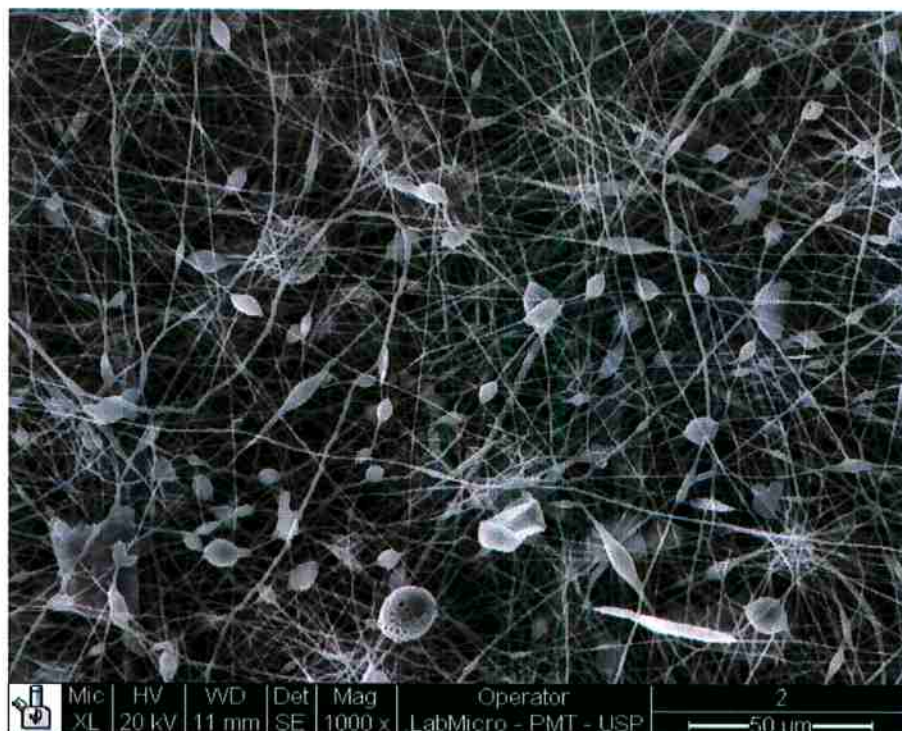


Figura 25 Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.

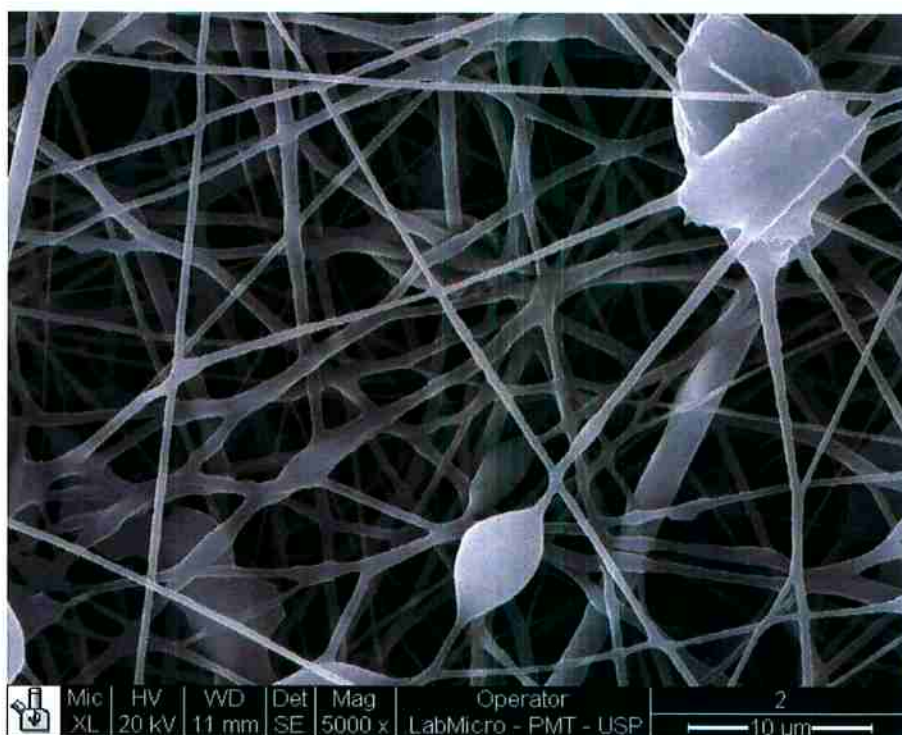


Figura 26 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.

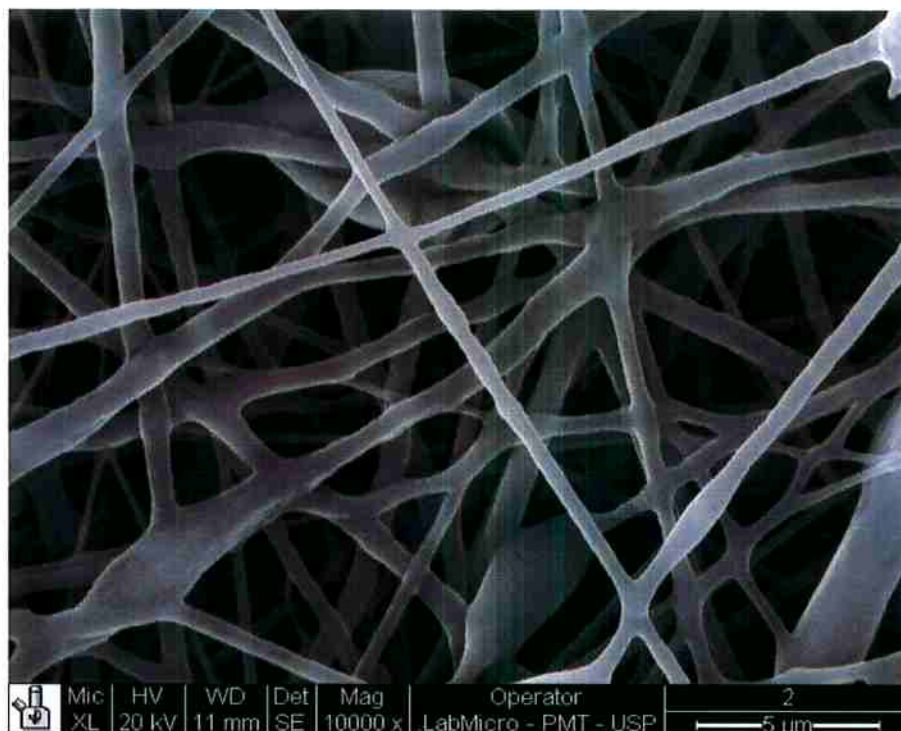


Figura 27- Microscopia eletrônica de varredura da amostra B (solução contendo 10% de PHB e 3% de acetato de zinco em clorofórmio) com 10000x de aumento.

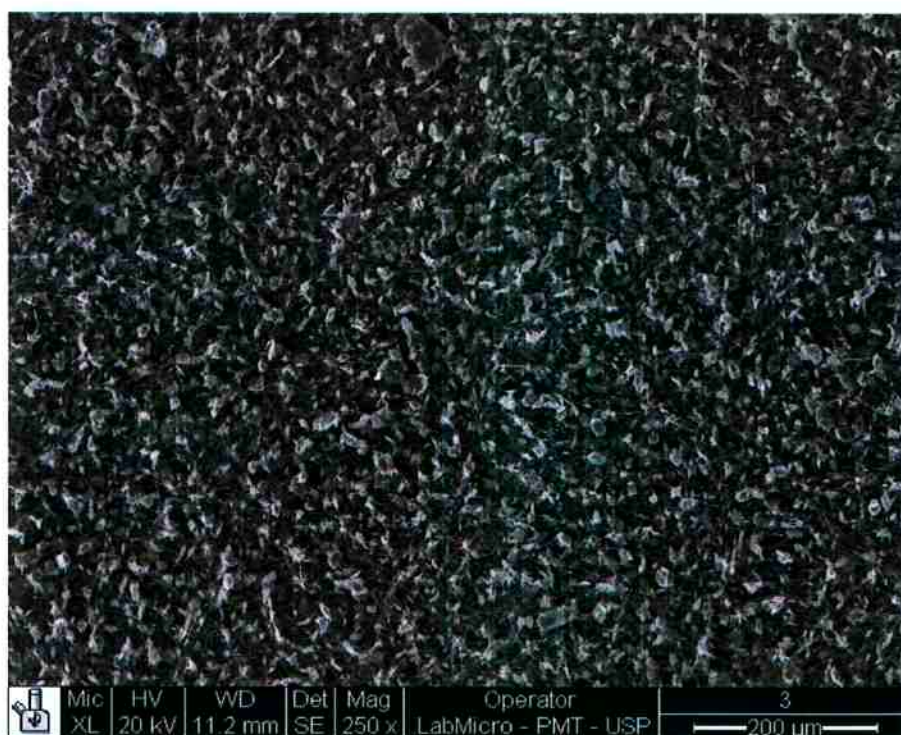


Figura 28 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 250 x de aumento.

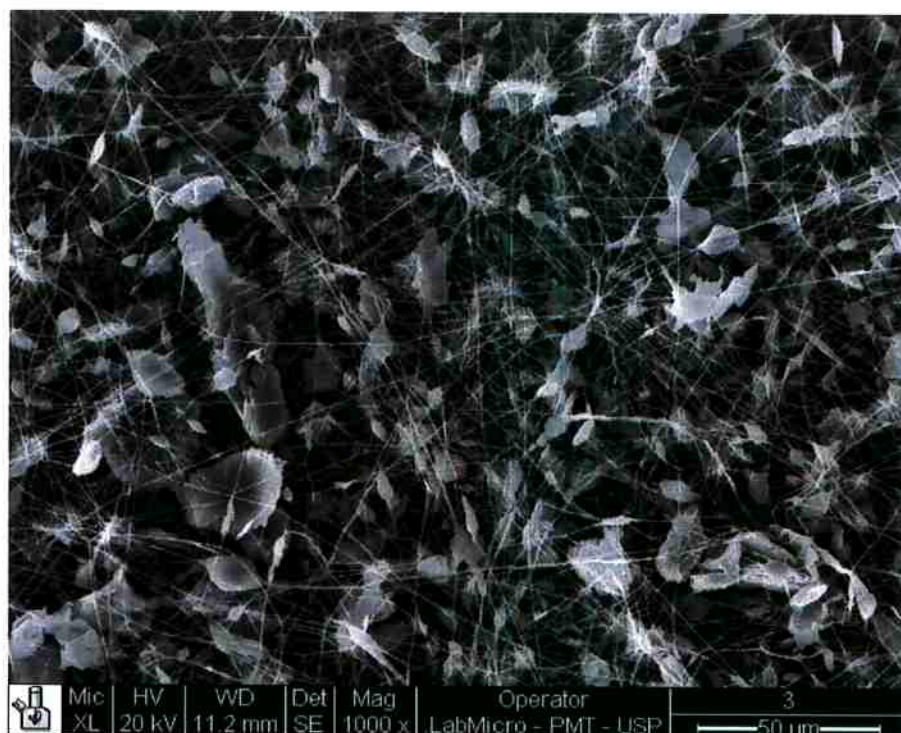


Figura 29 - Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 1000 x de aumento.

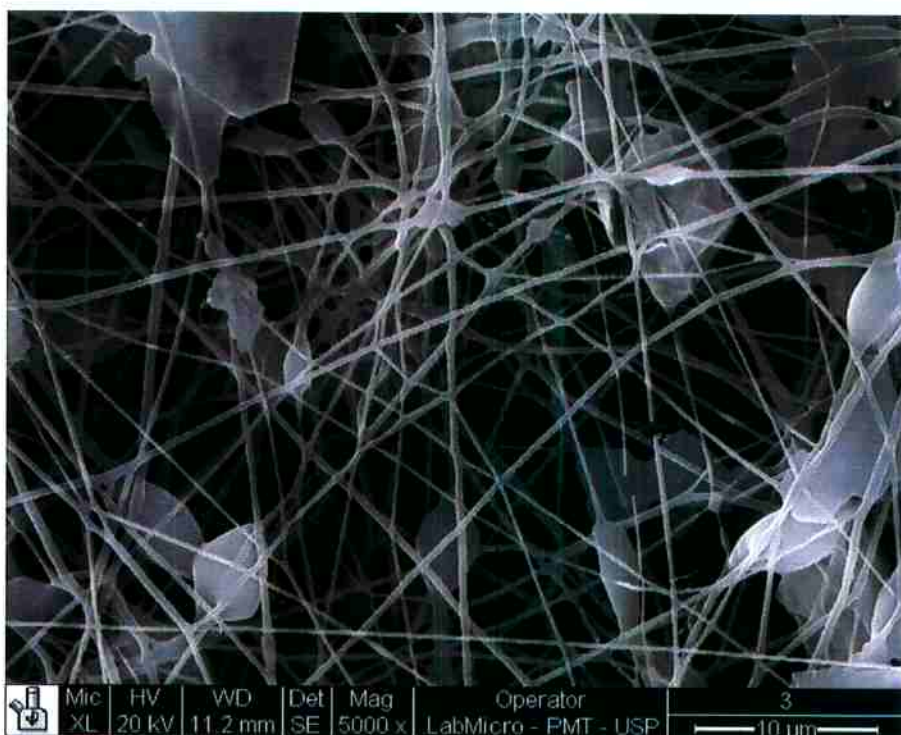


Figura 30- Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 5000 x de aumento.

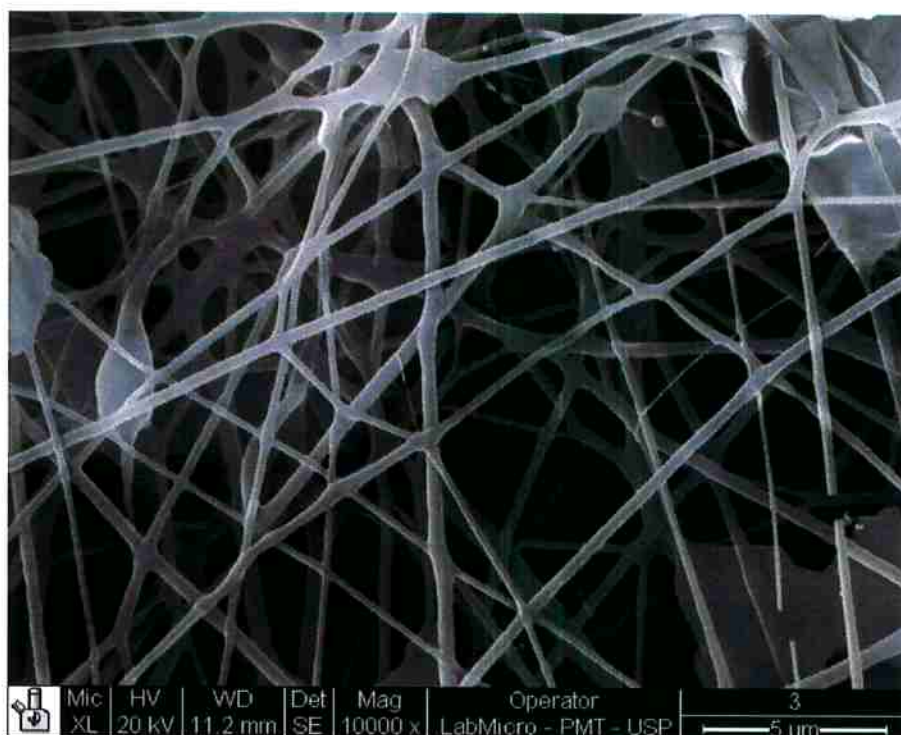


Figura 31- Microscopia eletrônica de varredura da amostra C (solução contendo 10% de PHB e 6% de acetato de zinco em clorofórmio) com 10000 x de aumento.

No início deste trabalho era esperado que a adição de acetato de zinco na solução de PHB aumentasse a condutividade elétrica da solução e, portanto, causasse uma diminuição do diâmetro das fibras poliméricas. Porém, após o teste de condutividade elétrica feito nas soluções observou-se que a adição de acetato de zinco não alterou a condutividade das soluções (estas permaneceram com condutividade menor que $0,1 \mu\text{S}$). Entretanto, em um segundo momento, foi feita a análise da influência da viscosidade no diâmetro das fibras obtidas das três amostras e no aspecto do geral do material depositado por eletrofição.

A Tabela 12 mostra a média do diâmetro das fibras para cada amostra.

Tabela 12- Diâmetro das fibras da manta polimérica de cada amostra.

Amostra	Viscosidade (cP)	acetato de zinco (%)	Média do diâmetro das fibras (μm)	Aspecto do material eletrofiado
A	157,77	0	0,58	Heterogêneo, “fundido”, predominância de gotas
B	100,18	3	0,60	Heterogêneo, “fundido”, predominância de fibras
C	79,98	6	0,61	Heterogêneo, “fundido”, predominância de gotas

Como pode ser observado na Tabela 12 não houve alteração significativa no diâmetro das fibras poliméricas das amostras.

6. Conclusão

A adição de acetato de zinco na solução de PHB em clorofórmio não altera a condutividade elétrica da solução, esta permanece inferior a $0,1 \mu\text{S}$.

A adição de acetato de zinco na solução de PHB em clorofórmio não altera o diâmetro das fibras poliméricas resultantes da eletrofiação dessa solução. Como esperado, uma vez que a adição de acetato de zinco não causa efeito na condutividade elétrica da solução, também não altera o diâmetro das fibras poliméricas resultantes da eletrofiação.

A adição de acetato de zinco causou um efeito inesperado. Foi observada uma diminuição da viscosidade da solução em função do aumento da concentração de acetato de zinco. Esta redução da viscosidade, embora não prevista, pode ser explicada pela mudança na conformação da cadeia polimérica num meio solvente mais polar, que tenderia a apresentar-se como um novelo estatístico mais compacto devido à redução de interação entre polímero-meio solvente. (12)

Essa diminuição da viscosidade pode ter ocasionando maior formação de gotas na solução, uma vez que a viscosidade da solução do precursor deve ser selecionada em um intervalo específico para permitir a formação de fibras. Se a viscosidade é muito baixa, o jato colapsa em gotículas antes que o solvente evapore, e há tendência à formação de gotas.

Ao final deste trabalho concluiu-se que a adição de acetato de zinco na solução de PHB dissolvido em clorofórmio não causa efeito nas no diâmetro das fibras poliméricas resultantes do processo de eletrofiação. Porém, destaca-se a influência da presença do acetato de zinco nas mantas poliméricas resultantes de eletrofiação, uma vez que nos experimentos executados o acetato de zinco influenciou na viscosidade da solução e consequentemente na formação de fibras.

Existem estudos que afirmam que a adição de metais em nanofibras de polímeros torna este material antimicrobiano. (9) Esses materiais teriam importantes aplicações tecnológicas, principalmente na medicina. Uma continuação desse trabalho poderia ser a análise das mantas poliméricas eletrofiadas para verificação do seu potencial antimicrobiano.

REFERÊNCIAS

1. SAS, Iurii et al. **Literature Review on Superhydrophobic Self-Cleaning Surfaces Produced.** *Polymer Physics*. 2012, Vol. 50, 12.
2. LEMOIGNE, M. **Produits de dehydration et de polymerisation de l'acide β -oxobutyrique.** 1926.
3. DOI, Y. ***Microbial polyester.*** Yokihama : John Wiley & Sons, Inc., 1990.
4. DAWES, Edwin A. **Polyhydroxybutyrate: an Intriguing Biopolymer.** *Bioscience Reports*. 6, 1988, Vol. 8.
5. GHAFAR, Ahmed Mohamed El-Hadi Abdel. ***DEVELOPMENT OF A BIODEGRADABLE MATERIAL BASED ON POLY (3-HYDROXYBUTYRATE) PHB.*** Halle, 2002.
6. **Metabolix purchases biopol assets from monsanto.** *METABOLIX*. [Online] 2007.
[Acesso em: 25 de Agosto de 2013.]
<http://www.metabolix.com/publications/pressreleases/PRbiopol.html>.
7. NONATO, R.V., MANTELATTO, P.E. e ROSSELL, C.E.V. **Integrated production of biodegradable plastic, sugar and ethanol.** *Appl. Microbiol. Biotechnol.* 2001, Vol. 57.
8. JACQUEL, N. et al. **Solubility of polyhydroxyalkanoates by experiment and therment and thermodynamic correlations.** *AlChE Journal*. 2007, Vol. 53, 10.
9. BONILLA, Alexandra Munoz e GARCIA, Marta Fernández. **Polymeric materials with antimicrobial activity.** *Progress in Polymer Science*. 2012, Vol. 37, 2.
10. GOMES, Demetrius S. et al. **Characterization of an Electrospinning Process using different PAN/DMF concentrations.** 2007, Vol. 17, 3.

11. 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.
12. TEREDA, Mikio e MARCHESSAULT, R. H. **Determination of solubility parameters for poly(3-hydroxyalkanoates).** *International Journal of Biological Macromolecules*. 25, 1999.