



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SANTA CATARINA
CENTRO CENTRO DE CIÊNCIAS FÍSICAS E MATEMÁTICAS
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

Sheila Regina Leite

**Estudo da morfologia das microfibras de policaprolactona obtidas através da
técnica de eletrofiação.**

FLORIANÓPOLIS

2019

Sheila Regina Leite

Estudo da morfologia das microfibras de policaprolactona obtidas através da técnica de eletrofiação.

Dissertação submetida ao Programa de pós graduação em Química da Universidade Federal de Santa Catarina para a obtenção do título de mestre em Química
Orientador: Prof. Dr. Edson Minatti
Coorientador: Prof. Dr. Vanderlei Gageiro Machado

Florianópolis

2019

Ficha de identificação da obra

Leite, Sheila Regina

Estudo da morfologia das microfibras de policaprolactona obtidas através da técnica de eletrofiação. / Sheila Regina Leite ; orientador, Edson Minatti, coorientador, Vanderlei Gageiro Machado, 2019.
55 p.

Dissertação (mestrado) - Universidade Federal de Santa Catarina, Centro de Ciências Físicas e Matemáticas, Programa de Pós-Graduação em Química, Florianópolis, 2019.

Inclui referências.

1. Química. 2. eletrofiação. 3. policaprolactona. 4. microfibras. 5. magnetita. I. Minatti, Edson. II. Machado, Vanderlei Gageiro. III. Universidade Federal de Santa Catarina. Programa de Pós-Graduação em Química. IV. Título.

Sheila Regina Leite

Estudo da morfologia das microfibras de policaprolactona obtidas através da técnica de eletrofiação.

O presente trabalho em nível de mestrado foi avaliado e aprovado por banca examinadora composta pelos seguintes membros:

Prof.(a) Thiago Conceição, Dr(a).
Universidade Federal de Santa Catarina

Prof.(a) Juliana Eccher, Dr(a).
Universidade Federal de Santa Catarina

Certificamos que esta é a **versão original e final** do trabalho de conclusão que foi julgado adequado para obtenção do título de mestre em mestre em química.

Prof. Dr.(a) Marcus Cesar Mandolosi Sá
Coordenador(a) do Programa

Prof. Dr.(a) Edson Minatti
Orientador

Florianópolis, 10 de outubro de 2019.

Dedico esse trabalho ao meu filho Lucas, por iluminar minha vida e aos meus pais Juçara e Edson por sempre acreditarem no meu potencial.

AGRADECIMENTOS

Gostaria de iniciar os agradecimentos deste trabalho expressando a minha admiração e respeito a minha querida colega-orientadora Juliana Dreyer, sem a qual esse trabalho não teria sido realizado. Obrigada pelas horas dedicadas a me explicar e reexplicar a técnica, a paciência com todo o processo de desenvolvimento deste, a compreensão sempre presente e o entusiasmo e paixão pela ciência que foram e são contagiantes. Muito obrigada por dividir comigo seus conhecimentos e aprendizados, não tenho palavras para expressar o quanto sou grata por ter tido você no meu caminho.

Agradeço também ao meu orientador Prof. Dr. Edson Minatti, pela oportunidade de me juntar ao POLISSOL, por aceitar me orientar e pela paciência. Obrigada pela oportunidade.

Agradeço aos meus pais, que me incentivaram e incentivam a percorrer a longa estrada da educação, que me proporcionaram a chance de colocar os estudos em primeiro lugar e sempre me lembraram de que eu era capaz nos momentos de frustração.

Agradeço ao meu filho Lucas que ao chegar em minha vida, foi como um farol, iluminando meu caminho, me deu força e garra para alcançar meus objetivos.

Agradecer a minha irmã Flavia pelo apoio psicológico e por estar por perto fisicamente me suprimo de amor e amizade e também a minha irmã Greice que sempre fez questão de expressar sua admiração e amor, mesmo distante. Ao meu sobrinho Pedro por sempre me fazer perguntas curiosas sobre química e me lembrar do pensamento curioso que me fez iniciar a jornada da pesquisa. A Juraciara por todo o suporte e amizade concedidos.

As minhas amigas Paola, Marília, Beatriz, Mirela, Dani, May, Carol, Marcela, Jéssica, Aline e Vanessa, pelos ouvidos e conselhos durante toda essa trajetória, vocês são a família que eu escolhi em Florianópolis.

Aos meus gatos Grafeno e Falcatrua por todo amor e carinho.

Agradeço a todo pessoal do POLISSOL, Fran, Ju, Rafa, Carlos, Celso, Andrés, Vavá, Samira, e todo mundo, pelo dia-a-dia laboratorial, pela troca de experiências, comidas, cafés e por todo apoio sempre!

Agradeço também ao POLIMAT, em especial ao Idejan, pelas análises e polímeros emprestados.

Minha gratidão aos amigos GEPEEANOS, João Paulo, Edinho, Caio, Rhay, Rampanelli, e todo grupo pelos inúmeros conselhos, cafezinhos e amor.

Agradeço também ao pai do Lucas, Fausto, pelo apoio para que a finalização deste trabalho fosse possível.

Agradeço ao LCME pelas microscopias, aos membros da coordenadoria de pós-graduação em química, por serem extremamente compreensivos em momentos delicados.

Ao CNPq e à UFSC pelo apoio financeiro e possibilidade de realização deste trabalho.

E a todos que eu esqueci, mas que de alguma forma me ajudaram com conteúdos químicos ou simples sorrisos em momentos difíceis, meu muito obrigada.

Pesquisa não é competição, é cooperação. (Autor Desconhecido)

RESUMO

Atualmente, o uso de polímeros biodegradáveis tem sido amplamente explorado devido às propriedades desses polímeros permitirem aplicações na área de próteses e regeneração tecidual. Dentre os polímeros biodegradáveis, a policaprolactona (**PCL**) é um poliéster sintético que pode ser eliminado através do próprio organismo humano, além de ser biorreabsorvível. A biodegradação do **PCL** é um processo lento, o que faz com que as fibras produzidas a partir do polímero sejam amplamente usadas na área de regeneração de tecidos e peles artificiais, além da aplicação em outras áreas da saúde, como carregamento de fármacos.

A técnica de eletrofiação é uma técnica rápida e versátil para se obter fibras em escala nano e micrométricas a partir de soluções poliméricas e polímeros fundidos. Além da formação de fibras a partir da eletrofiação, é possível a incorporação de aditivos, como fármacos, produtos naturais, nanopartículas, entre outros, na membrana produzida, o que aumenta sua aplicação.

Neste trabalho, realizou-se a otimização da eletrofiação da **PCL** (Mv ~60 000 – 70 000 Da) em diversas concentrações, em duas proporções diferentes dos solventes clorofórmio e metanol e o estudo de sua caracterização. A eletrofiação da **PCL** promoveu a formação de fibras em escalas micrométricas e formação de membranas com morfologia em forma de vitrais. Utilizou-se para análise das fibras obtidas: **MEV**, **FTIR**, **DSC** e **TGA** e por meio destes constatou-se uma formação diferente de membranas já produzidas, as quais chamou-se de vitrais, pela semelhança com estes. Para futuras aplicações das membranas obtidas, preparou-se partículas produzidas a partir de palha de aço, que apresentam propriedades magnéticas por conter a composição similar à mineral magnetita, para incorpora-las as fibras com a morfologia de vitral. Observou-se que apesar da presença das partículas de magnetita, a morfologia formada permaneceu semelhante da **PCL** eletrofiada pura. Os estudos de **FTIR** e **EDS** mostraram que pequenas quantidades de magnetita foram incorporadas às fibras **PCL**. A otimização de alguns parâmetros no processo de incorporação das partículas deverá levar ao aumento nas quantidades de partículas nas fibras, para futuras possíveis aplicações em engenharia tecidual ou biomédica.

Palavras-chave: Eletrofiação. Policaprolactona. Microfibras.

ABSTRACT

The use of biodegradable polymers has been explored because of the proprieties of these polymers allowing applications in the area of prostheses and tissue regeneration. Among the biodegradable polymers, polycaprolactone, **PCL**, is a synthetic polyester that can be eliminated through the human organism, and also a bioresorbable polymer. The biodegradation of **PCL** is a slow process, which makes the fibers produced from the polymer are widely used in the area of regeneration of artificial tissues and skin, as well as the application is other areas of health, such as drug delivery. The electrospinning technique is a fast and versatile technique for obtaining nanoscale and micrometric fibers from polymer solutions and melted polymers. In addition to the formation of fibers from electrospinning, it is possible to incorporate additives, such as drugs, natural products, nanoparticles, among others, in the membrane produced, which increases its application. In this work, the electrocatalysis of **PCL** (MV ~ 60,000 - 70,000 Da) was optimized in various concentrations, in two different proportions of chloroform and methanol solvents, and the study of their characterization. The **PCL** electrospinning fibers promoted the formation of fibers in micrometric scales and formation of membranes with stained glass morphology. It was used for the analysis of the obtained fibers: **SEM**, **FTIR**, **DSC** and **TGA** and by means of these was verified a different formation of membranes already produced, which were called stained glass, by the similarity with these. For the future applications of the obtained membranes, particles produced from steel straw were prepared, which have magnetic properties because they contain the composition similar to the mineral magnetite, to incorporate the fibers with the stained glass morphology. It was observed that despite the presence of the magnetite particles, the morphology formed remained similar to the pure electrophilic **PCL**. The **FTIR** and **EDS** studies showed that small amounts of magnetite were incorporated into the **PCL** fibers. The optimization of some parameters in the process of incorporation of the particles should lead to the increase in the quantities of particles in the fibers, for future possible applications in tissue or biomedical engineering.

Keywords: Electrospinning. Polycaprolactone. Microfibers.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Esquema do sistema de eletrofição.....	17
Figura 2 - Formação do cone de Taylor mostrando a repulsão das cargas eletrostáticas.....	22
Figura 3 - Fórmula estrutural da PCL	25
Figura 4 - Equipamento de eletrofição utilizado para a obtenção das fibras.	30
Figura 5 - Microscópio Eletrônico de Varredura do laboratório LCME – UFSC.	31
Figura 6 - Lâmina com fibras de PCL eletrofiadas.....	33
Figura 7 - Micrografias das fibras obtidas através da técnica de MEV das soluções de A)10%, B) 35% e C) 45% de PCL (m/m).....	34
Figura 8 - Micrografias para a eletrofição obtidas por MEV de 45% de PCL na distância e vazão fixas de 6 cm e 0,5 mL h ⁻¹ , nas voltagens: A) 8 kV; B) 9 kV; C) 10 kV.....	35
Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV das fibras eletrofiadas a partir de soluções de PCL 45% (m/m), com taxa de vazão de 3,0 mL/h, para as voltagens de A) 7 kV, B) 8 kV, C) 9 kV e D) 10 kV. Fibras eletrofiadas com taxa de 0,5 mL/h nas voltagens de E) 7 kV, F) 8 kV, G) 9 kV e H) 10 kV. A distância da agulha ao coletor para todas as amostras foi de 15 cm.	36
Figura 10 - Micrografias feitas com MEV das fibras eletrofiadas da solução de PCL com 65% clorofórmio e 35 % metanol.....	37
Figura 11 - A) Exemplo de vitrais utilizados em janelas, para comparação com a morfologia das fibras obtidas. B) Micrografias feitas com MEV das fibras eletrofiadas da solução de PCL com 65% clorofórmio e 35 % metanol, com aumento de 50 vezes.....	37
Figura 12 - Micrografia por MEV das fibras de PCL nas condições da morfologia vitral, com aumento de fig. A) 3000 vezes e fig B) 4000, para visualização das contas presentes nas fibras obtidas.....	38
Figura 13 - Espectros de FTIR do filme.	39
Figura 14 - Espectro de FTIR da fibra de PCL.....	39

Figura 15 - Gráficos de A) DSC e de B) TGA das fibras de PCL com morfologia vitral.	41
Figura 16 - Partículas de magnetita sendo atraídas pelo ímã.....	42
Figura 17 - Micrografia ótica das fibras de PCL com magnetita.	43
Figura 18 - Micrografias obtidas por MET das fibras de PCL com morfologia vitral com partículas magnéticas incorporadas. Ampliações de (A) 60000 e (B) 600000 vezes.	44
Figura 19 - Micrografia obtida por MET das partículas magnéticas produzidas, com ampliação de 600000 vezes.....	45
Figura 20 - FTIR das fibras de PCL com morfologia vitral com as.....	46
Figura 21 - Espectro de FTIR das partículas magnéticas produzidas.....	46
Figura 22 - Espectro de EDS das fibras de PCL com magnetita.	47
Figura 23 - Espectro de EDS das fibras de PCL com morfologia vitral sem as partículas magnéticas.	48

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Alguns parâmetros ligados à eletrofiação da PCL em trabalhos publicados na literatura.	25
Tabela 2 - Estiramentos característicos da PCL.	40

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

CCD	do inglês charge, couple device	câmera CCD
DDP	Diferença de potencial	
DSC	Calorimetria exploratória diferencial	
EDS	Espectrometria de raio X por dispersão de energia.	
FTIR	Infravermelho com transformada de Fourier	
FDA	do inglês food and drug administration	
kDa	Quilodalton, unidade de massa molar equivalente a 1000g mol ⁻¹	
kV	Quilovolts, unidade de tensão	
MEV	Microscopia eletrônica de varredura	
MET	Microscopia eletrônica de transmissão	
MO	Microscopia ótica	
nm	Nanômetros, unidade de comprimento	
PCL	Policaprolactona	
TGA	Análise termogravimétrica	
T _c	Tensão crítica	
T _g	Transição vítrea	
T _m	Temperatura de cristalização	
ε	Constante dielétrica	

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	15
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	16
2.1	ELETROFIAÇÃO	16
2.1.1	Parâmetros da solução	18
2.1.1.1	Concentração da solução	18
2.1.1.2	Viscosidade da solução	18
2.1.1.3	Tensão superficial.....	19
2.1.1.4	Condutividade da solução	19
2.1.1.5	Constante dielétrica	20
2.1.2	Parâmetros de processo	21
2.1.2.1	Voltagem aplicada	21
2.1.2.2	Taxa de vazão	22
2.1.2.3	Distância da agulha injetora ao coletor.....	22
2.1.2.4	Tipo de coletor.....	23
2.1.3	Parâmetros ambientais	23
2.1.3.1	Umidade relativa do ar.....	23
2.1.3.2	Temperatura	24
2.2	POLI(ε-CAPROLACTONA)	24
2.3	MAGNETITA.....	26
3	OBJETIVOS	27
3.1	OBJETIVO GERAL.....	27
3.2	OBJETIVOS ESPECIFICOS	27
4	METODOLOGIA	28
4.1	SOLUÇÕES POLIMÉRICAS	28
4.2	PREPARO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS.....	28

4.3	INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA	29
4.4	EQUIPAMENTO PARA ELETROFIAÇÃO	29
4.5	ELETROFIAÇÃO DA PCL	30
5	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS	30
5.1	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)	30
5.2	MICROSCOPIA ÓTICA (MO)	31
5.3	MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)	31
5.4	ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)	31
5.5	CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)	32
5.6	ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)	32
6	RESULTADOS E DISCUSSÃO	32
6.1	ELETROFIAÇÃO DA POLICAPROLACTANA	32
6.2	ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO	38
6.3	DSC E TGA DAS FIBRAS DE PCL COM MORFOLOGIA VITRAL	40
6.4	PREPARO DAS PARTÍCULAS DE MAGNETITA	42
6.5	ELETROFIAÇÃO DA PCL COM AS PARTÍCULAS DE MAGNETITA	43
7	CONSIDERAÇÕES FINAIS	48
	REFERÊNCIAS	50
	APÊNDICE A – Descrição	Erro! Indicador não definido.
	ANEXO A – Descrição	Erro! Indicador não definido.

1 INTRODUÇÃO

Na área de novos materiais, cada vez mais materiais em escala micro e nanométrica têm sido procurados, devido a esses apresentarem grande área superficial, o que potencializa suas aplicações tecnológicas, trazendo grande avanço nas mais diversas áreas da ciência e engenharia de materiais. Trabalhos com o processamento de nanoestruturas ganharam importância nos últimos anos devido ao fato de que alterando sua geometria, suas propriedades e aplicações variam. Os nanofios e nanofibras vêm se destacando como nanossistemas bastante estudados pela vasta possibilidade de aplicações de interesse científico e tecnológico.

Existem muitas pesquisas de métodos para obtenção de fibras, e dentre todos, a eletrofiação é um dos mais versáteis por permitir a produção de fibras longas, contínuas (formando membranas) e com bom controle de diâmetro, apesar da desvantagem da baixa produtividade.

A versatilidade da eletrofiação advém da quantidade de sistemas que podem ser eletrofiados. Na literatura, podem-se encontrar diversos trabalhos da eletrofiação da policaprolactona (**PCL**) com diversas massas molares, para aplicações médicas e na engenharia de tecidos. Por apresentar biodegradação lenta, a **PCL** é usada como suporte de fármacos para tecidos artificiais com atividade biológica na cicatrização de tecidos de difícil regeneração, por exemplo. As membranas de **PCL** apresentam baixa adesão celular e por isso a incorporação de aditivos pode melhorar essa propriedade, além de ser possível a melhoria no processo de eletrofiação.

Devido ao uso de um campo elétrico produzido em altas tensões, a eletrofiação é fortemente dependente das propriedades dielétricas e de condutividade, sendo assim, a incorporação de materiais com propriedades magnéticas/elétricas pode ser uma maneira de modificar a morfologia das membranas produzidas, possivelmente substituindo coletores desenhados.

Desta forma, neste trabalho, estudou-se a eletrofiação da **PCL**, além do desenvolvimento de um procedimento simples, rápido e de baixo custo para a produção de partículas magnéticas, baseadas na magnetita, com o objetivo de inseri-las na **PCL** eletrofiada. Além de apresentar potencial para auxiliar na

morfologia das fibras obtidas através da eletrofiação por possuir propriedades magnéticas, a produção de magnetita tem uma finalidade didática/prática devido ao interesse no ensino de química. A aplicação acadêmica deriva do fato de que a inserção de partículas de ferro promove melhoria nas aplicações médicas de nanopartículas de PCL. Do ponto de vista didático/prático, há um interesse atual na montagem de aulas práticas para diversos níveis que tratem do desenvolvimento, caracterização e aplicação de nanomateriais. A seguir, apresenta-se uma revisão bibliográfica sobre os assuntos de que tratados na presente Dissertação.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 ELETROFIAÇÃO

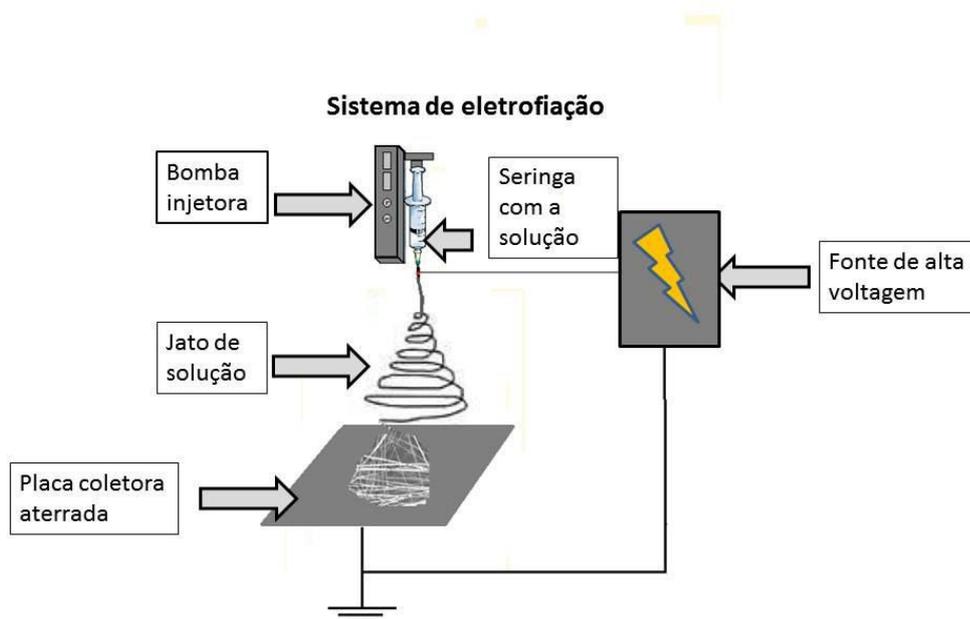
A eletrofiação (do inglês, *electrospinning*) é uma técnica que vem sendo muito utilizada, nos últimos anos, no processamento de materiais poliméricos para as mais variadas aplicações. O extenso interesse na técnica se deve ao fato dela ser um método versátil para obtenção de fibras com diâmetros nano e micrométricos, o que faz com que as membranas finas produzidas possuam alta área superficial e além disso também podem possuir elevada porosidade, além da grande variedade de sistemas que podem ser elaborados, o que confere ampla utilização às fibras.^{1,2}

A eletrofiação é uma técnica antiga. Tucker¹ defende que a eletrofiação começa com o experimento de Willian Gilbert, no século XVI, onde foi observada a deformação de uma gota de água na presença de uma força elétrica (âmbar carregado estaticamente por atrito com pele de carneiro). Essa deformação de um solvente na presença de uma carga pontual é o fator determinante da eletrofiação. Taylor, em 1969,³ quase 4 séculos depois do experimento de Gilbert, fez um estudo da modelagem matemática ao se aplicar uma diferença de potencial (DDP) em uma gota de solução polimérica. Taylor percebeu que, quando a força do campo elétrico aplicado se iguala às forças de tensão superficial da gota, a gota passa a apresentar uma forma aproximadamente cônica (cone de Taylor). A tensão elétrica onde isso ocorre é chamada de tensão crítica (TC) e quando a tensão é aumentada acima da TC, um jato de solução é ejetado do ápice do cone em direção ao coletor.^{1,2}

Quanto aos equipamentos para eletrofição, estes foram reinventados ao longo dos anos. Em 1902 a primeira patente descrevendo um rolo carregado em uma solução polimérica para a formação de fibras foi desenvolvida por Cooley.⁴ Porém, os eletrofiadores modernos são mais próximos aos patenteados por Formhals⁵ de 1930 a 1940. Simons,⁶ em 1966, descreveu o desenvolvimento de um eletrofiador e o primeiro estudo da viscosidade com o intuito de controlar o diâmetro e continuidade das fibras eletrofiadas. Em 1971, Baumgarten⁷ eletrofiou fibras de acrílico explorando a influência da variação da concentração da solução e a voltagem aplicada. Contudo, foi com o trabalho de Reneker & Doshi (1995)⁸ que a técnica tornou-se popular, fazendo com que o número de trabalhos crescesse exponencialmente.^{1,2}

O eletrofiador consiste basicamente em uma bomba injetora, que é responsável por controlar a taxa de vazão da solução, uma seringa contendo a solução polimérica ou polímero fundido com o capilar na ponta, onde a gota se forma, uma fonte de alta tensão e uma placa coletora aterrada para a formação da DDP (**Figura 1**).^{1,2,8}

Figura 1 - Esquema do sistema de eletrofição.



Fonte: O autor.

A eletrofiação é uma técnica muito sensível às variáveis ligadas ao processo. Essas variáveis são denominadas de parâmetros de eletrofiação e são separadas em parâmetros da solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais. Esses parâmetros são brevemente discutidos a seguir.^{2,9,10}

2.1.1 Parâmetros da solução

As variáveis relacionadas à solução polimérica como a concentração, viscosidade, constante dielétrica, condutividade e tensão superficial são denominadas de parâmetros da solução.

2.1.1.1 Concentração da solução

Para que a eletrofiação ocorra, é necessário que ao se aplicar um campo elétrico o polímero seja alongado ao coletor em forma de fibras contínuas, sendo necessário que haja emaranhamento das cadeias poliméricas. O emaranhamento de cadeias poliméricas só se faz possível acima de uma concentração crítica, que deve levar em conta a massa molar do polímero utilizado. A concentração, portanto, deve ser acima desse valor. Quando concentrações baixas são usadas, há a formação de micro- e nanopartículas devido ao processo de eletropulverização (electrospray), enquanto que concentrações muito altas ocasionam aumento nos diâmetros das fibras ou impedem o processo de eletrofiação em consequência do aumento excessivo da viscosidade impedindo a prospecção da solução ao coletor de forma estável.^{2,9,11}

2.1.1.2 Viscosidade da solução

A viscosidade de uma solução é a medida da resistência ao escoamento. Em polímeros está relacionada à configuração das cadeias poliméricas em solução devido a outros componentes presentes na solução.^{12,13}

Para que sejam formadas fibras por eletrofiação, é necessária uma viscosidade mínima em que haja emaranhamento das cadeias poliméricas durante a

formação do jato e que este seja estável, caso contrário, há a formação de micro- e nano-partículas por eletropulverização. Apesar do parâmetro viscosidade estar relacionado à concentração, é preciso ressaltar que a viscosidade não será dependente apenas da quantidade de polímero em solução, como também das interações das cadeias poliméricas com os outros componentes da solução (como solventes, cossolventes, tensoativos, sais, entre outros).^{2,10,14}

2.1.1.3 Tensão superficial

A tensão superficial (γ) é definida como o trabalho necessário para aumentar a área superficial, por unidade de área, em outras palavras, $\gamma = dW/dA$, sua unidade é dada em N/m ou J/m². Na eletrofiação a tensão superficial está diretamente relacionada com a formação do cone de Taylor, uma vez que para que este seja formado a tensão elétrica aplicada deve superar a tensão superficial da solução polimérica.¹ Como mencionado anteriormente, o jato da eletrofiação só é formado a partir do momento que a tensão aplicada supera a tensão superficial da solução polimérica. Tensões superficiais muito altas resultam na necessidade de uso de tensões elétricas muito altas, dessa forma, o cone de Taylor torna-se instável, promovendo a formação de múltiplos jatos ou até pequenas explosões da gota no capilar ao coletor. Além disso, por se tratar de um processo de alta tensão, a aparelhagem possui limites quanto à força do campo elétrico que pode ser aplicado, isto é, tensões altas ocasionam faíscas devido ao acúmulo de carga estática na superfície do coletor. É desejável, portanto, que a tensão superficial seja otimizada de forma que a tensão aplicada possa promover a formação de um cone e um jato estável, formando fibras homogêneas e membranas com baixa dispersão de tamanhos. As estratégias empregadas para diminuir a tensão superficial são a adição de quantidades de cossolventes e tensoativos (surfactantes).^{2,8,9,16,17}

2.1.1.4 Condutividade da solução

A condutividade de uma solução pode ser definida como a capacidade da solução em conduzir uma corrente elétrica, isto é a facilidade de movimento de íons na solução. Com a passagem de corrente elétrica homogeneamente na solução, o jato na eletrofiação é alongado uniformemente resultando em fibras longas e contínuas com baixa dispersidade. Condutividades muito altas não são adequadas porque aumentam demasiadamente o fluxo de cargas na solução, formando gotículas, ou contas (*beads*), nas fibras formadas e dispersão de diâmetros. Alguns estudos indicam que com o aumento da condutividade, aumentam-se também os diâmetros das fibras obtidas,¹⁸ enquanto que outros estudos apontam o contrário.^{2,4} Solventes orgânicos apresentam baixa condutividade e, portanto, dificultam o processo, contudo a grande maioria apresenta boa taxa de evaporação, o que é desejável para se obter membranas de fibras intactas. Portanto, adota-se em geral o uso de misturas de solventes condutores/solventes não condutores. Além disso, a constante dielétrica de solventes orgânicos, em geral, também é baixa.^{2,10}

2.1.1.5 Constante dielétrica

Resumidamente, a constante dielétrica (ϵ) é uma propriedade do solvente e está relacionada com a capacidade deste de se opor ao fluxo da corrente. Quando são usados sistemas com constante dielétrica elevada, a densidade de carga na superfície do jato se distribui de forma coesiva e assim as fibras coletadas tendem a ser contínuas, homogêneas e com diâmetros menores. Solventes com constantes dielétricas menores que 15 são considerados apolares e não é adequado que sejam usados puros na eletrofiação. O clorofórmio, solvente comum de muitos sistemas poliméricos, apresenta constante dielétrica de 4,8. Dessa forma, quando há interesse em eletrofiar sistemas com clorofórmio, misturas com solventes miscíveis que possuem constantes dielétricas maiores, como o metanol ($\epsilon = 32,6$), são empregadas.¹⁰

2.1.2 Parâmetros de processo

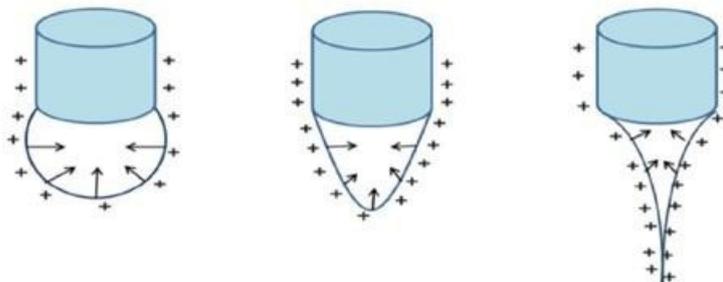
As variáveis controladas no eletrofiador são chamadas de parâmetros do processo. A distância da agulha injetora ao coletor, voltagem aplicada, tipo de coletor e taxa de vazão são parâmetros de processo.

2.1.2.1 Voltagem aplicada

A voltagem é o parâmetro mais importante na eletrofiação porque não é possível realizar o processo sem aplicar uma alta tensão. Na eletrofiação, voltagens de 1 kV a 30 kV são requisitadas e alguns equipamentos operam em diferenças de potencial de até 60 kV.^{2,20} A voltagem aplicada influencia desde a formação do jato da eletrofiação até a homogeneidade da membrana obtida. Em altas voltagens, ocorrem pequenas faíscas que promovem defeitos no coletado. Geralmente, deseja-se a aplicação de tensões mais baixas, para evitar este tipo de fenômeno. Sendo assim, é conveniente que sejam planejados sistemas com tensões superficiais não muito altas. Polímeros como a quitosana, o alginato e a goma xantana são exemplo de polímeros que apresentam fortes interações de hidrogênio com a água (solvente apropriado para estes polissacarídeos), além de possuírem cargas, o que favorece tensões superficiais mais elevadas. Estes polímeros, em geral, são eletrofiáveis apenas com polímeros carregadores (polímeros que levam outros polímeros no jato da eletrofiação) ou com o uso de cossolventes.²² Por exemplo, a quitosana tem sido reportada na literatura como eletrofiável sem altas concentrações de ácido acético (em sistema ácido acético/água). Por outro lado, quando tensões elétricas muito baixas são aplicadas, nota-se formação de contas (*beads*) nas fibras obtidas, devido à baixa intensidade de campo gerada. É importante ressaltar que a voltagem aplicada está fortemente interligada a outro parâmetro de processo: a taxa de vazão.^{23,24}

Na **Figura 2** podemos observar o quanto o aumento de cargas influencia na formação do cone de Taylor e que se a densidade de cargas for muito grande uma repulsão eletrostática ocasiona a instabilidade do jato.

Figura 2 - Formação do cone de Taylor mostrando a repulsão das cargas eletrostáticas.



FONTE: Adaptado de HAIDER

2.1.2.2 Taxa de vazão

A taxa de vazão pode influenciar em toda a morfologia das fibras coletadas, visto que determina a quantidade de solução disponível para a eletrofiação. Se o fluxo de solução for muito baixo, o cone de Taylor começa a se desestabilizar, pois não há solução suficiente para repor a quantidade ejetada na forma de fibras, podendo até secar a solução na ponta da agulha.³ Em caso contrário, vazões muito altas favorecem que as fibras cheguem ao coletor úmidas, causando coalescência das fibras na membrana. Dessa forma, otimiza-se uma taxa suficiente para manter o cone de Taylor estável e baixo o suficiente para que o solvente seque antes da chegada das fibras ao coletor. É consenso na literatura que com o aumento da taxa de vazão há um incremento no diâmetro das fibras devido à maior quantidade de solução disponível para a formação do jato na eletrofiação.^{2,18,25}

2.1.2.3 Distância da agulha injetora ao coletor

A distância entre a agulha e o coletor deve ser suficiente para que o solvente evapore antes das fibras chegarem à placa coletora. Além disso, distâncias muito pequenas fazem com que a intensidade do campo elétrico seja muito alta, o que causa um carregamento do jato eletrofiado, incrementando o diâmetro das fibras. Outra consequência de distâncias menores é a instabilidade do cone de Taylor devido ao aumento elevado do campo sobre a solução polimérica. Em contrapartida, distâncias muito elevadas favorecem a diminuição da intensidade de campo sobre a

solução polimérica, fazendo com que o jato não seja coeso ou respingue no coletor.^{26, 27}

2.1.2.4 Tipo de coletor

A condição principal para um coletor é que seja um bom condutor. É comum o uso de folhas de alumínio pelo baixo custo. Contudo, devido à espessura dessas folhas, a estática criada entre a membrana e a superfície do alumínio pode ser muito alta e causar dificuldade para destacar as fibras da superfície da folha. Como alternativa, emprega-se a folha de papel manteiga acima de uma placa condutora aterrada.

A placa paralela favorece a aleatoriedade na deposição das fibras. Sendo assim, muitos trabalhos são desenvolvidos com o intuito de construir coletores desenhados para obterem-se morfologias orientadas. O interesse nessa orientação advém das possíveis aplicações dessas membranas, como células solares, microchips, filtros e suportes de células, entre outros.^{28,29}

2.1.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais são os parâmetros mais difíceis quanto ao controle. Estes são a umidade relativa do ar e a temperatura.

2.1.3.1 Umidade relativa do ar

O processo de eletrofiação envolve a secagem das cadeias poliméricas durante o tempo de voo em forma de fibras. Dessa forma, a umidade representa um dos fatores mais desafiadores na eletrofiação. Pequenas variações de umidade relativa podem ser determinantes na formação ou não das fibras. No caso de polímeros hidrossolúveis; isso pode causar grandes variações nos diâmetros das fibras e no caso de polímeros hidrofílicos e não hidrossolúveis pode promover a formação de pequenos poros em polímeros hidrofóbicos. Além disso, a umidade

relativa influencia na taxa de evaporação dos solventes e no campo elétrico aplicado, devido à propagação de cargas na atmosfera de trabalho.³²

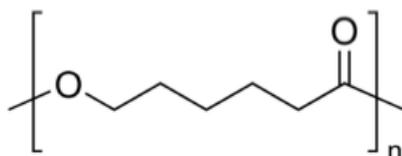
2.1.3.2 Temperatura

A temperatura influencia fatores importantes na eletrofiação, tais como a viscosidade, taxa de evaporação de solvente e a condutividade. Em polímeros, está relacionada às propriedades que modificam a mobilidade da cadeia polimérica, como a temperatura de transição vítrea e a fusão. Contudo, considerando-se pequenas variações de temperatura em laboratórios, não é considerado um parâmetro tão complicado de controlar como a umidade relativa do ar. Alguns trabalhos são desenvolvidos a partir do aumento ou diminuição específicos da temperatura com dispositivos na seringa, ponta do injetor ou no coletor.³³

2.2 POLI(ε-CAPROLACTONA)

A poli(ε-caprolactona), ou simplesmente policaprolactona (**PCL**), é um polímero sintético biorreabsorvível, biodegradável e biocompatível, que pertence à classe dos poliésteres alifáticos. É um polímero hidrofóbico e semicristalino, com ponto de fusão entre 59 °C a 64 °C, temperatura de transição vítrea (**T_g**) igual a -60 °C, solúvel em solventes orgânicos como clorofórmio e diclorometano, tetracloreto de carbono, benzeno, tolueno, ciclo-hexanona e 2-nitropropano, à temperatura ambiente.^{34,35} Sua estrutura macromolecular, apresentada na **Figura 3**, aponta para sua baixa mobilidade, alta flexibilidade, **t_g** baixa e relaxação favorecida devido à extensa cadeia de carbonos. Não apresenta toxicidade e tem alta permeabilidade, sendo assim um polímero adequado para aplicações médicas.³⁶

Aprovado pela *Food and Drug Administration (FDA)* para seu uso em dispositivos médicos e carregamento de fármacos, a **PCL** é um dos polímeros eletrofiados que tem recebido atenção significativa na última década pela sua ampla aplicabilidade nas pesquisas na área de engenharia de tecidos e biomedicina.^{34,36}

Figura 3 - Fórmula estrutural da **PCL**

Fonte: Sigma- Aldrich (2018).

Como exemplo de trabalhos recentes utilizando a eletrofiação da **PCL** pode-se citar o trabalho de Feng e colaboradores, que desenvolveram uma membrana biorreabsorvível de gelatina e **PCL** para prevenir aderências epicárdicas após cirurgias cardíacas.³⁹ Outro estudo interessante e recente foi o realizado por Radisavljevic e colaboradores, onde fibras de **PCL** carregadas com cefazolina, antibiótico indicado para o tratamento de infecções causadas por microorganismos, foram produzidas por três diferentes métodos de eletrofiação.³⁷ Os perfis de liberação de fármaco dos três sistemas foram estudados e as propriedades antimicrobianas dos materiais produzidos foram avaliadas.³⁶

Na **Tabela 1** podemos observar alguns parâmetros utilizados na eletrofiação dos trabalhos citados acima e em outros dois que foram utilizados como referências neste trabalho.

Tabela 1 - Alguns parâmetros ligados à eletrofiação da PCL em trabalhos publicados na literatura.

Referências	[PCL]	Morfologia	V	Solventes	Aplicação
<i>Radisavljevic et al. 2018</i>	8%(m/m)	Lisas e contínuas	16-30 kV	DMF/DCM e clorofórmio e metanol	Transporte de fármacos (CEFAZOLINA)

<i>B. Feng et al, 2018</i>	10%(m/v)	Lisas e uniformes.	10 kV	2,2,2-trifluoroetanol	Membrana para evitar aderências esternais e epicárdicas pós-cirurgias cardíacas.
<i>S. N. Gorodzha et al 2015</i>	9%(m/v)	Orientadas e suaves	7 kV	Clorofórmio	Scaffolds para regeneração óssea
<i>A. Abdalhay et al. 2017</i>	15% (m/m)	Nanofibrilar com algumas contas	12 a 22 kV	Ácido acético glacial	Filmes de embalagens
<i>A.G.B. Castro et al</i>	80% (v/v)	Fibras suaves	18-22kV	2,2,2-trifluoroetano e água e um surfactante aniônico	Membrana para regeneração óssea

A principal diferença do trabalho realizado nessa dissertação dos outros publicados está na massa molar da **PCL** utilizada, 60 000 kDa.

2.3 MAGNETITA

A magnetita é um mineral ferromagnético que está presente em rochas ígneas, sedimentares e metamórficas, conferindo a essas a capacidade de atrair metais. Sua fórmula química é conhecida como Fe_3O_4 ou $\text{FeO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ cuja sua composição é de aproximadamente 69% de FeO e 39% de Fe_2O_3 . Na sua estrutura cúbica cristalina, chamada de *spinelio* invertida, encontram-se sítios tetraédricos

ocupados pelos cátions Fe^{3+} e octaédricos ocupados pelos cátions Fe^{3+} e Fe^{2+} e é essa estrutura que lhe proporciona as propriedades magnéticas.³⁹

Nanopartículas de magnetita vêm sendo estudadas extensivamente para utilização em diversas áreas.³ Utilizar essas partículas incorporadas em matrizes poliméricas tem sido alvo de muitos pesquisadores como Perecin e colaboradores que incorporaram partículas magnéticas em materiais poliméricos biocompatíveis para servirem de base para tratamentos e diagnósticos de doenças, fazendo o papel de agentes teranósticos.⁴⁰ Com a introdução de partículas eletromagnéticas em polímeros através da técnica de eletrofiação, foram publicados estudos que visam a criação de materiais de proteção contra radiação eletromagnéticas⁴¹ e outros que utilizam o método para fazer *scaffolds* magnéticos que podem ser utilizados em regeneração óssea.⁴²

Existem vários métodos para a produção de nanopartículas magnéticas, a metodologia é normalmente escolhida de acordo com a aplicação que se deseja. Os métodos que são comumente utilizados são os de co-precipitação hidrotérmica, hidrotérmica assistida por micro-ondas, solvotérmico, sol gel e ablação a laser.⁴³ Neste trabalho optou-se por utilizar um método dito como não padrão, por ter um cunho didático/pedagógico, em que as partículas magnéticas são produzidas a partir da reação da lã de aço (óxido de ferro) com vinagre (ácido acético).⁴⁴

3 OBJETIVOS

3.1 OBJETIVO GERAL

Esta dissertação tem como objetivo obter nanofibras de **PCL** de massa molar 60 000 kDa, analisar seus parâmetros e sua morfologia.

3.2 OBJETIVOS ESPECIFICOS

- Obter fibras de policaprolactona através da técnica de eletrofiação;
- Aperfeiçoar os parâmetros do processo de eletrofiação da PCL;

- Caracterizar as nanofibras obtidas por microscopia ótica (MO), microscopia eletrônica de varredura (MEV) e calorimetria exploratória diferencial (DSC);
- Preparar nanopartículas magnéticas através de um método didático;
- Incorporar as partículas de magnetita nas fibras de PCL, eletrofia-las e observar se ocorrem mudanças na morfologia.

4 METODOLOGIA

4.1 SOLUÇÕES POLIMÉRICAS

As soluções poliméricas foram preparadas utilizando a metodologia encontrada em um manual de um equipamento de eletrofiação da marca Spraybase.⁴³ Foram feitas soluções com diversas concentrações do polímero, utilizando clorofórmio e metanol da marca Neon, como solventes. Primeiramente dissolveu-se o polímero em clorofórmio e deixou-se agitando por 24 h, depois adicionou-se o metanol e deixou-se sob agitação por no mínimo 2 h, até que a solução estivesse totalmente miscível. A agitação foi realizada em um agitador mecânico da marca Frisson. Os percentuais de polímero e solventes foram calculados em m/m.

4.2 PREPARO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS

As partículas magnéticas foram preparadas por um método não padrão retirado do site de ensino ponto ciência. O método consiste em submergir um pedaço de lã de aço, em vinagre branco, deixando-se repousar por 24 h. A solução foi transferida para dois béqueres, em um colocaram-se 20 mL e em outro 40 mL da solução. Ao béquer contendo 20 mL adicionaram-se 10 gotas de água oxigenada (10 volumes, da Catarinense). Misturaram-se os conteúdos dos dois béqueres em outro béquer de 500 mL e adicionou-se uma solução concentrada de hidróxido de amônio até que houvesse a formação de um precipitado preto. Transferiu-se o conteúdo do béquer para uma placa de Petri grande e retirou-se o sobrenadante

com auxílio de um ímã sob a placa de Petri, para reter o precipitado. Lavou-se o precipitado com água destilada e descartou-se novamente o sobrenadante.

4.3 INCORPORAÇÃO DAS PARTÍCULAS MAGNÉTICAS NA SOLUÇÃO POLIMÉRICA

As partículas magnéticas foram adicionadas a solução de 45% PCL solubilizado em 65:35 clorofórmio e metanol da marca Neon, e deixadas no banho de ultrassom durante 2 h, o ultrassom utilizado encontra-se no POLIMAT-UFSC.

4.4 EQUIPAMENTO PARA ELETROFIAÇÃO

Para a obtenção das fibras eletrofiadas foi utilizado o aparelho *Professional Electrospinner*, da Yflow Sistemas y Desarrollos S. L., modelo 2.0S-500 (**Figura 4**), que possui um sistema de injeção eletrônico com o uso de uma seringa, que deve ser colocada pelo usuário no equipamento. A seringa utilizada era de plástico modelo B-D, com diâmetro interno de 11,99 mm. A solução é levada até uma agulha metálica onde um eletrodo está conectado através do qual a tensão é aplicada. O equipamento se encontra no Laboratório de Polímeros e Surfactantes em Solução (POLISSOL) da Universidade Federal de Santa Catarina – UFSC.

Esse equipamento possui uma caixa isolada de alumínio e vidro cujo objetivo é isolar o material e prover segurança ao operador. Tem uma câmera CCD (*charge-coupled device*) com sensor de imagem 1/3'' *color sharp high sensitivity CCD* – 0,1 Lux, que possui duas lentes, uma de 40 mm e outra de 20 mm, permitindo assim uma visualização de alta resolução da formação do cone de Taylor na ponta do injetor. Pode-se variar a voltagem de 0 a 30 kV no injetor e de 0 a -30 kV no coletor. O fluxo da bomba é somente positivo e sua vazão é controlada automaticamente. A distância entre a ponta da agulha e o coletor é feita manualmente. As fibras obtidas foram coletadas em folhas de alumínio. Na sala onde o equipamento se encontra tem-se dois desumidificadores para controlar a umidade e o ar condicionado é mantido sempre acima de 21 graus.

Figura 4 - Equipamento de eletrofiação utilizado para a obtenção das fibras.



FONTE: A Autora

4.5 ELETROFIAÇÃO DA PCL

Os parâmetros utilizados na eletrofiação da **PCL** foram voltagem aplicada, taxa de vazão da solução, distância da agulha ao coletor e tempo de deposição. Utilizou-se vazão de 0,5 mL/h a 3,0 mL/h, voltagens de 7,0 kV a 10 kV e distâncias de 6 cm a 15 cm.

5 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS

5.1 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE VARREDURA (MEV)

O microscópio eletrônico de varredura utilizado (**Figura 5**) pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da Universidade Federal de Santa Catarina, da marca JEOL *Scanning Electron Microscope* modelo JSM-6390LV, convencional com filamento de tungstênio, com a voltagem de aceleração na faixa de 0,5 a 30 kV, magnificação de 25 a 300.000 vezes e equipado para análise de dispersão de raios X (EDS).

Figura 5 - Microscópio Eletrônico de Varredura do laboratório LCME – UFSC.



FORNTE: LCME

5.2 MICROSCOPIA ÓTICA (MO)

As imagens de microscopia ótica foram obtidas usando o estereoscópio da marca Motic, modelo SMZ-168 que tem um tablete com câmera acoplada, da marca BestScope, modelo BLC-250, com *software* de medida, que possibilita o aumento da resolução da imagem e fornece escala do material. O equipamento encontra-se disponível no laboratório de polímeros e materiais (POLIMAT) da UFSC.

5.3 MICROSCOPIA ELETRÔNICA DE TRANSMISSÃO (MET)

O microscópio eletrônico de transmissão utilizado pertence ao Laboratório Central de Microscopia Eletrônica (LCME) da UFSC, da marca JEM-1011 TEM (TEM 100 kV), que é utilizado para análises de sistemas poliméricos, orgânicos e biológicos. Possui voltagem de aceleração máxima de 100 kV e magnificação de 800 a 600.000 vezes.⁴³

5.4 ESPECTROSCOPIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR)

O equipamento usado para as medidas de FTIR, da marca Shimadzu, modelo IRPrestige-21, é disponível no POLIMAT. Utilizaram-se pastilhas de KBr e ATR nas análises.

5.5 CALORIMETRIA EXPLORATÓRIA DIFERENCIAL (DSC)

O equipamento utilizado foi o DSC-50 Differential Scanning Calorimeter da marca Shimadzu. A taxa de aquecimento foi de 5 °C/min até 300 °C, feito em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), em célula de alumínio, no POLIMAT-UFSC.

5.6 ANÁLISE TERMOGRAVIMÉTRICA (TG)

O equipamento utilizado, disponível no POLIMAT-UFSC, foi o TGA-50 Thermogravimetric Analyzer da marca Shimadzu, com a taxa de aquecimento de 10 °C/min até 700 °C, sendo as medidas realizadas em atmosfera de nitrogênio (50 mL/min), em célula de platina

6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Os resultados obtidos neste trabalho são apresentados da seguinte forma: primeiro é discutido a otimização dos parâmetros para eletrofiação da **PCL** bem como a morfologia das fibras obtidas, pureza do material e propriedades térmicas. Posteriormente, são apresentados os dados das fibras com incorporação das partículas magnéticas de magnetita.

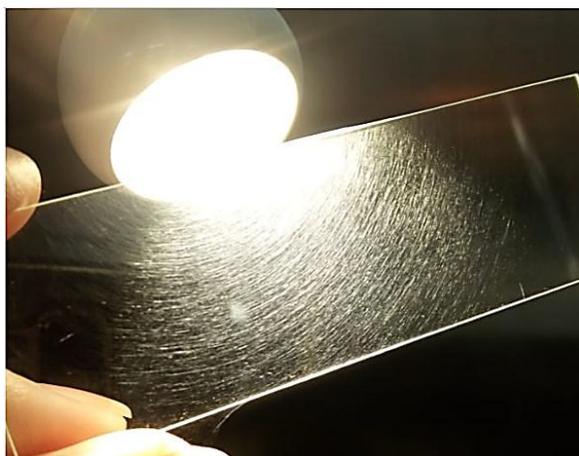
6.1 ELETROFIAÇÃO DA POLICAPROLACTANA

Como descrito, a eletrofiação leva em consideração muitos parâmetros que devem ser cuidadosamente otimizados. Primeiramente, decidiu-se o sistema de solventes para a eletrofiação. Entre os solventes da **PCL**, considerou-se a acetona e o clorofórmio pela disponibilidade no laboratório e por serem os solventes com maior facilidade em evaporação. Apesar da acetona ser considerada o solvente mais adequado por ser muito pouco tóxico e pouco nocivo ao ambiente em comparação ao clorofórmio, a eletrofiação com acetona tornou-se dificultosa por causar entupimento constante na agulha do injetor. Assim, o solvente escolhido nos ensaios de eletrofiação foi o clorofórmio. A constante dielétrica do clorofórmio é muito baixa, o que o torna um péssimo solvente para eletrofiar. Assim, adicionou-se metanol após

a dissolução da **PCL** no clorofórmio. A proporção escolhida de clorofórmio/metanol foi de 75/25 m/m de acordo com a literatura.⁴²

Após definir o sistema de solventes e a proporção de cada um na mistura, iniciou-se a otimização da concentração de **PCL** para a eletrofiação. As concentrações escolhidas foram de 10%, 15%, 20%, 30%, 35%, 40% e 45% (m/m) de **PCL**. Para determinar a concentração mínima para se obter fibras nessa condição de solventes com a **PCL** de 60 kDa, usaram-se duas formas rápidas de caracterização: espalhamento de uma luz branca em lâmina contendo pequena quantidade de **PCL** eletrofiado e microscopia ótica. O eletrofiador usado possui uma lâmpada LED acoplada ao equipamento com o intuito de observar o espalhamento dos fios ao realizar a eletrofiação. Contudo, coletando-se uma pequena quantidade de **PCL** eletrofiado em lâmina de vidro e posicionando esta lâmina contra a lâmpada é possível observar se há formação de fibras através do espalhamento da luz branca nos padrões dos nano- e micro-fios eletrofiados (Figura 6). É importante ressaltar que, devido à presença de uma câmera no eletrofiador e considerando-se referências anteriores na literatura,^{37, 43} foi possível determinar a voltagem mínima necessária para eletrofiação da PCL. A voltagem máxima foi determinada observando-se o comportamento da gota na ponta do injetor com o aumento da voltagem. Dessa forma, a voltagem mínima usada foi de 7 kV e a voltagem máxima de 10 kV.

Figura 6 - Lâmina com fibras de PCL eletrofiadas.

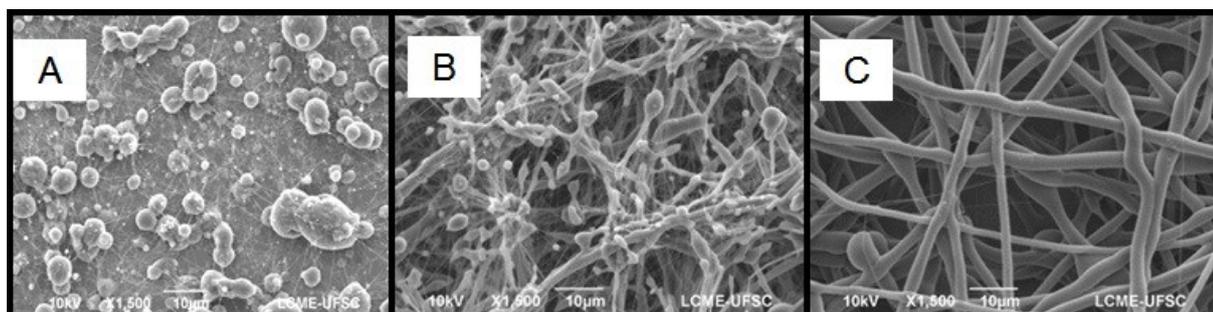


FONTE: A autora

Figura 6. Lâmina com fibras de **PCL** eletrof

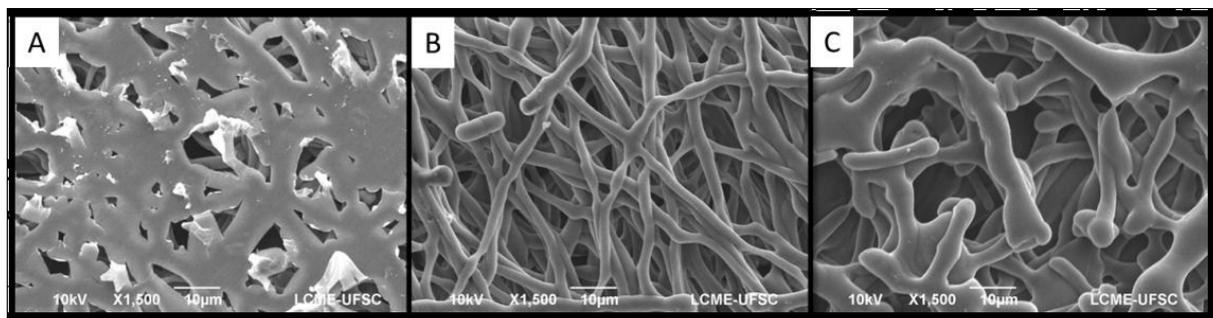
Dessa forma, tornou-se possível observar se havia a formação de fibras de forma rápida em diferentes concentrações. A concentração mínima na qual se pôde observar formação de fibras contínuas foi a de 35% (m/m) de **PCL (Figura 7)**. A partir daí, através da análise por microscópio ótico, pôde-se notar que a concentração onde havia menor formação de contas foi a de 45% (m/m).

Figura 7 - Micrografias das fibras obtidas através da técnica de MEV das soluções de A)10%, B) 35% e C) 45% de PCL (m/m).



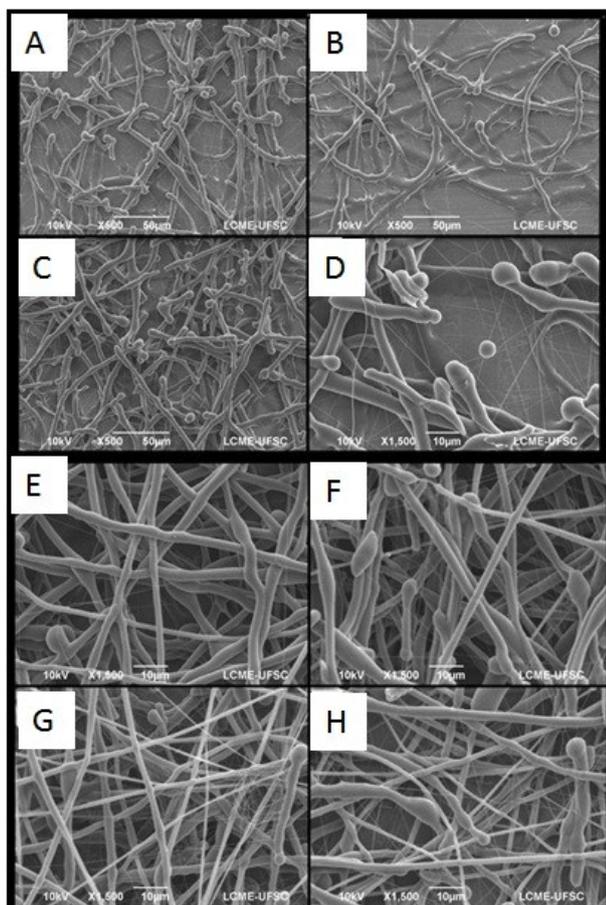
A **Figura 8** apresenta micrografias da eletrofiação da solução de 45% de **PCL (m/m)** na distância e vazão fixas de 6 cm e $0,5 \text{ mL h}^{-1}$, respectivamente, em diferentes voltagens aplicadas. É interessante observar o efeito de apenas um parâmetro sobre a formação das fibras: em 8 kV há a formação de estruturas achatadas e pouco definidas, originadas pela coalescência de fios grossos durante a eletrofiação. Isto ocorre porque a concentração de 45% da **PCL** permite que muita massa polimérica esteja disponível na formação do jato e a voltagem de 8 kV não promove um campo elétrico forte o suficiente para alongar o jato de forma contínua, fazendo com que as fibras úmidas e grossas coalesçam no coletor. Em 9 kV, nota-se a formação de fibras definidas, apesar de grossas, em consequência do aumento da força do campo elétrico sobre a solução polimérica. Ao aumentar-se a voltagem para 10 kV, nota-se que o efeito do incremento da tensão torna-se negativo, causando coalescência e estruturas não homogêneas. Isto ocorre porque com a tensão mais alta, há um maior carregamento do jato da eletrofiação, formando estruturas mais grossas. Além disso, a voltagem de 10 kV acarretou na instabilidade do cone de Taylor e consequente desordem nas estruturas coletadas. Para diminuir o efeito de coalescência das fibras através da evaporação mais eficiente do sistema de solventes, aumentou-se a distância do injetor ao coletor.

Figura 8 - Micrografias para a eletrofição obtidas por MEV de 45% de PCL na distância e vazão fixas de 6 cm e 0,5 mL h⁻¹, nas voltagens: A) 8 kV; B) 9 kV; C) 10 kV.



Na **Figura 9** podem-se observar micrografias de MEV para os efeitos da vazão e da voltagem aplicada para a **PCL** na distância de 15 cm. A vazão de 3 mL h⁻¹ para todas as voltagens aplicadas resultou em fibras aglomeradas e unidas ao coletor, havendo pequenas formações de fibras secas. Isso é devido à quantidade de material disponível durante a eletrofição e a velocidade em que a solução é projetada ao coletor, não permitindo que os solventes evaporem com eficiência. Essa é uma limitação da técnica de eletrofição, como pode-se notar, até mesmo com o uso de solventes com alta taxa de evaporação não há obtenção de fibras secas em valores de taxa de vazão que visem produtividade.

Figura 9 - Micrografias obtidas por MEV das fibras eletrofiadas a partir de soluções de PCL 45% (m/m), com taxa de vazão de 3,0 mL/h, para as voltagens de A) 7 kV, B) 8 kV, C) 9 kV e D) 10 kV. Fibras eletrofiadas com taxa de 0,5 mL/h nas voltagens de E) 7 kV, F) 8 kV, G) 9 kV e H) 10 kV. A distância da agulha ao coletor para todas as amostras foi de 15 cm.



O estudo dos parâmetros de processo resultou nas condições otimizadas para a eletrofiação do **PCL** 60 kDa como: voltagem de 9 kV, taxa de vazão de 0,5 mL h⁻¹ e distância de 15 cm a uma concentração da **PCL** de 45% (**Figura 9G**). Porém, as fibras formadas nessas condições ainda foram consideradas alargadas, com diâmetros altos (1531 nm) e heterogêneas. Essas características são ocasionadas pela alta concentração de polímero em solução, necessária devido à massa macromolecular de 60 kDa da **PCL** usada e pelo sistema de solventes empregado. O clorofórmio é um solvente com baixa constante dielétrica e condutividade praticamente nula, o que faz com que a propagação das cargas e retenção de campo ao longo da solução polimérica sejam escassas, formando estruturas alongadas próximas às fibras, contudo com formas semelhantes a

bastonetes. À vista disso, decidiu-se aumentar a proporção de metanol na mistura de solventes para 35%. Acima disso, observou-se a precipitação da **PCL**.

Ao eletrofiar-se a solução de 45% de **PCL** nas novas proporções de solventes nas condições de processo de 9 kV, 0,5 mL h⁻¹ e distância de 15 cm, notou-se através da microscopia ótica uma morfologia diferente. Ao fazer as análises no MEV das amostras eletrofiadas, notou-se a formação da membrana de **PCL** com a morfologia exposta na **Figura 10**, encontrou-se certa semelhança dessa morfologia com vitrais utilizados em janelas de igrejas (**Figura 10**), e assim denominou-se a morfologia obtida de morfologia de PCL vitral.

Figura 10 - Micrografias feitas com MEV das fibras eletrofiadas da solução de **PCL** com 65% clorofórmio e 35 % metanol.

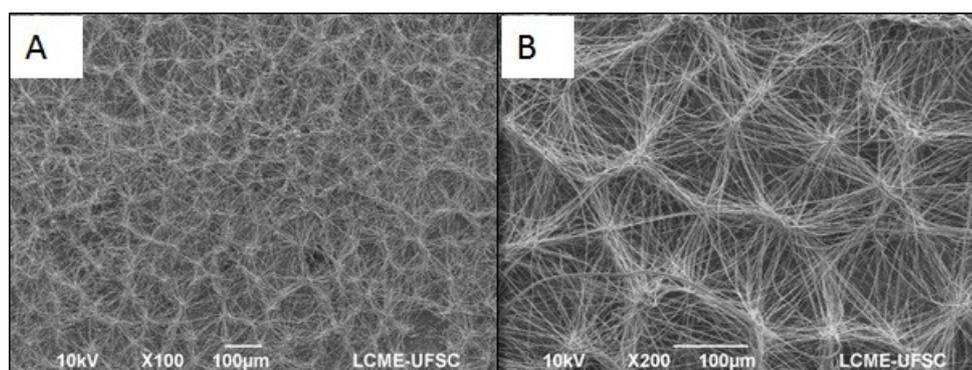
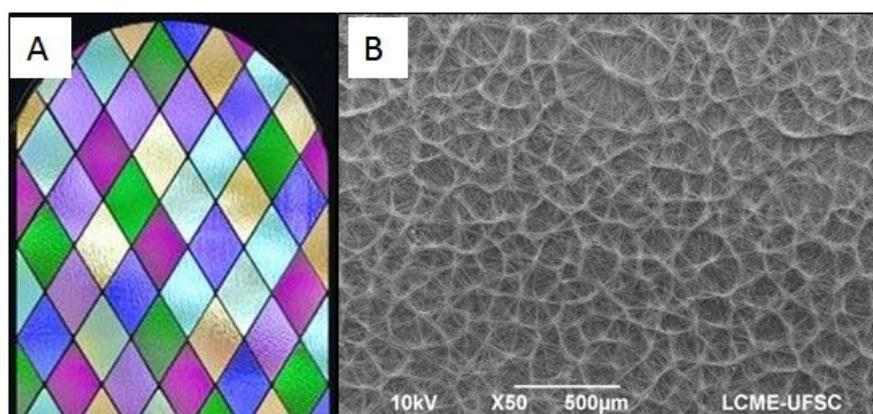


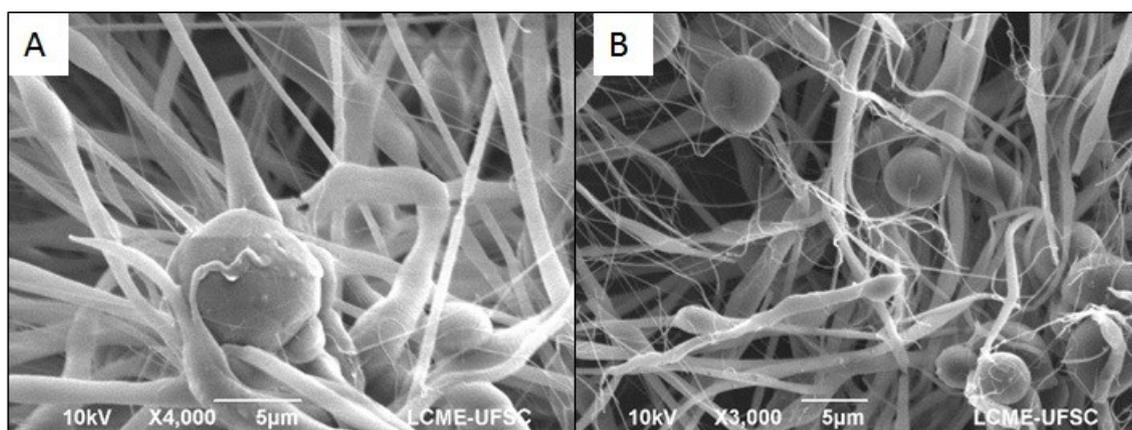
Figura 11 - A) Exemplo de vitrais utilizados em janelas, para comparação com a morfologia das fibras obtidas. B) Micrografias feitas com MEV das fibras eletrofiadas da solução de PCL com 65% clorofórmio e 35 % metanol, com aumento de 50 vezes.



Fonte: glass by desing.⁴⁶

As fibras se distribuíram na placa coletora de forma uniforme e seguindo um padrão morfológico, que se deve ao fato de que devido às condições utilizadas, em pontos específicos, mais precisamente nas contas (**Figura 12**), o solvente não evapora totalmente fazendo com que elas permaneçam úmidas e devido à presença do campo elétrico elas se distribuem de forma simétrica e com a continuidade de formação de fibras, essas se depositam por cima e vão aglomerando-se formando o padrão da morfologia.

Figura 12 - Micrografia por MEV das fibras de PCL nas condições da morfologia vitral, com aumento de **fig. A)** 3000 vezes e **fig B)** 4000, para visualização das contas presentes nas fibras obtidas.



6.2 ESPECTROFOTOMETRIA NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO

Na **Figura 13** observam-se os espectros de FTIR para o filme e na **Figura 14** para a fibra de **PCL**. A **Tabela 2** apresenta as bandas características do **PCL**. Pode-se verificar que nos dois espectros de FTIR apresentados têm-se bandas características da **PCL**. As principais bandas da **PCL** podem ser atribuídas em 1727 cm^{-1} que é correspondente ao estiramento do grupo carbonila presente na estrutura do polímero. As bandas próximas ao número de onda em 1293 cm^{-1} são características dos estiramentos das ligações C-C, da estrutura da **PCL**. Outros estiramentos presentes na estrutura do polímero estão descritos na **Tabela 2**. Pode-se perceber que os espectros do filme do polímero, bem como o da fibra, ficaram praticamente iguais, isso supõe que não houve impurezas nas fibras eletrofiadas.

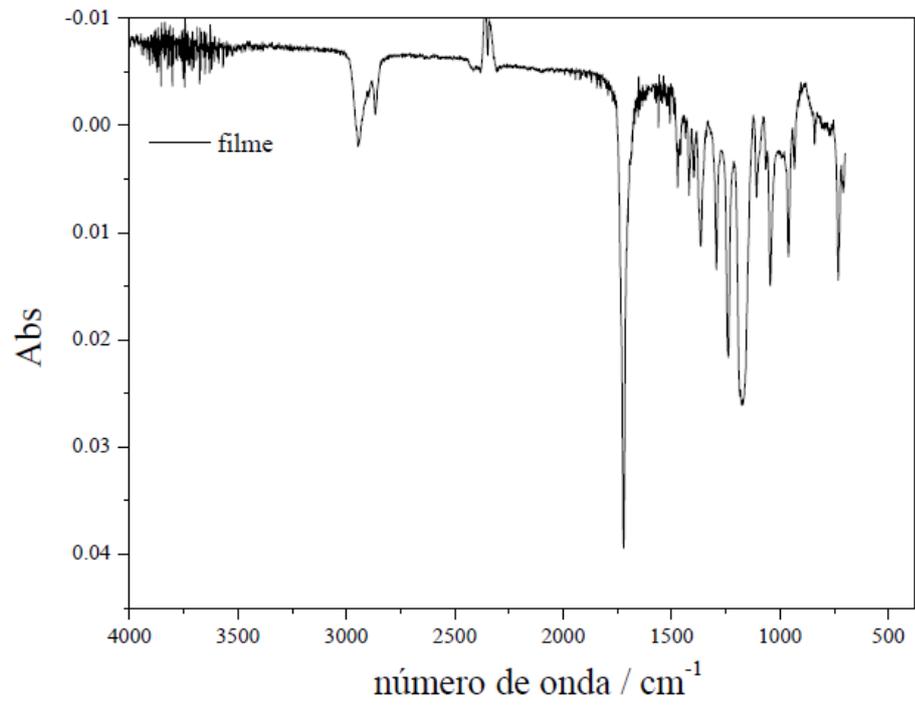
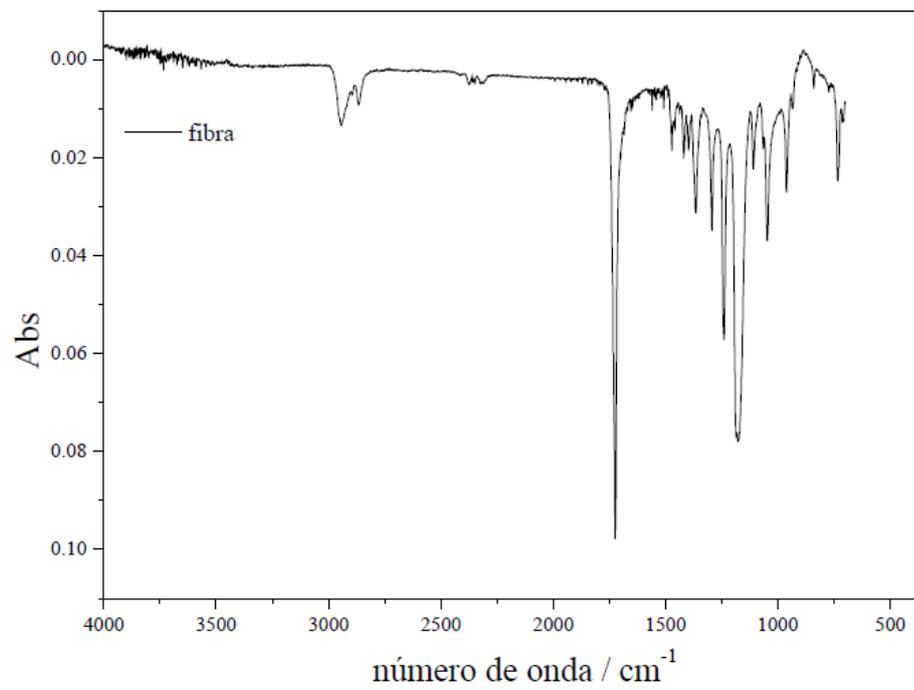
Figura 13 - Espectros de FTIR do filme.**Figura 14** - Espectro de FTIR da fibra de PCL.

Tabela 2 - Estiramentos característicos da PCL.

Atribuição	PCL / cm- 1	PCL filme /cm-1	PCL fibra /cm-1
vCH₂ – estiramento assimétrico	2943	2946	2948
vCH₂ – estiramento simétrico	2865	2867	2865
vCO	1727	1724	1725
CO, CC – alongamento na fase cristalina	1293	1294	1299
Estiramento assimétrico COC	1240	1239	1245
Estiramento OC-O	1190	1190	1189
Estiramento simétrico COC	1170	1177	1175

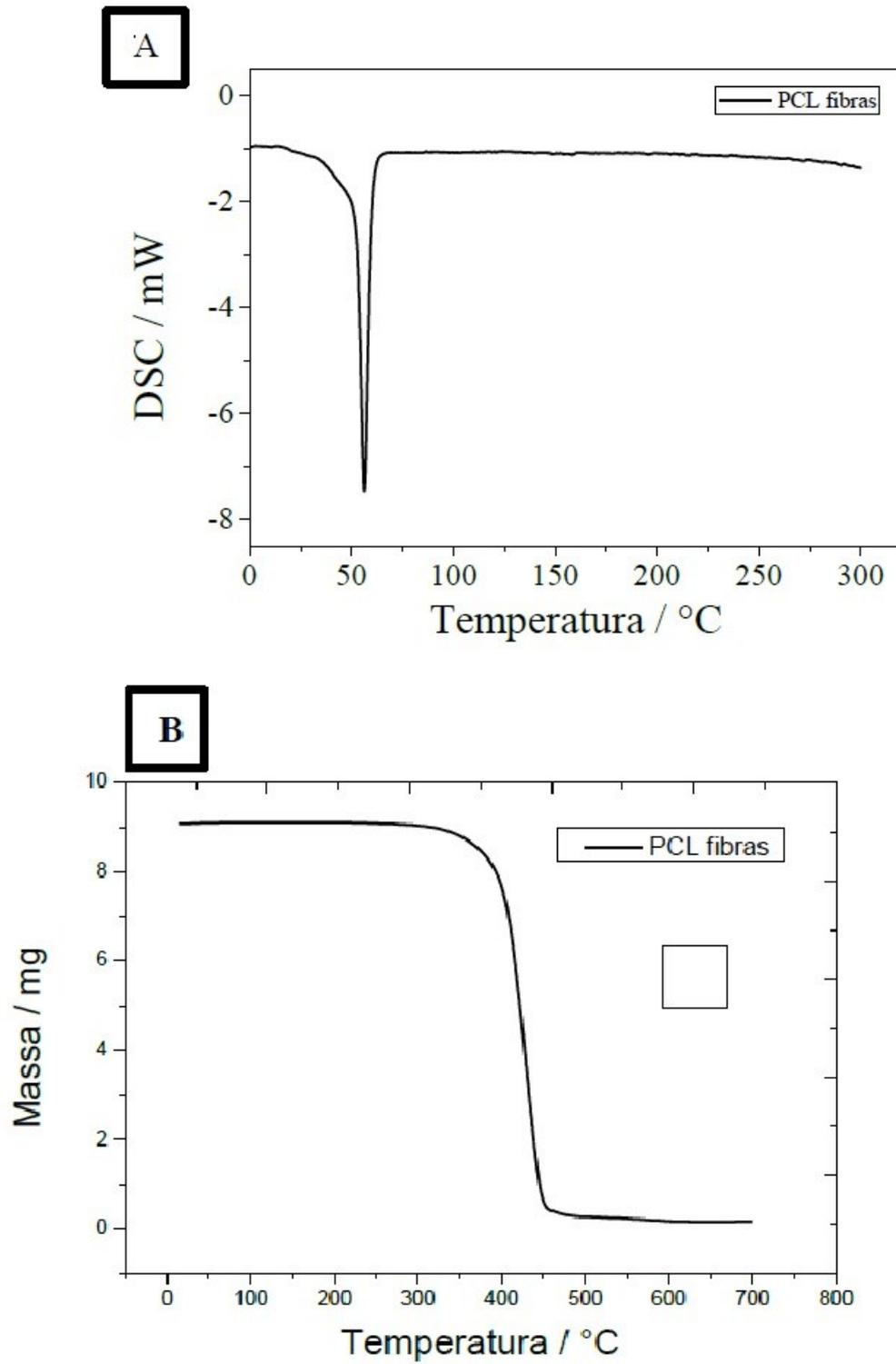
6.3 DSC E TGA DAS FIBRAS DE PCL COM MORFOLOGIA VITRAL

As curvas abaixo mostram os resultados das análises de DSC (a) e TGA(b) das fibras de **PCL** com morfologia de vitral. O objetivo principal dessas análises é demonstrar que os solventes evaporaram totalmente e que a amostra não contém traços significativos deles.

A curva de DSC, **Figura 15 A**, apresentou somente um pico por volta de 59°C, que é referente à temperatura de fusão das fibras de **PCL**, que está de acordo com a temperatura de fusão do polímero puro descrita na literatura.³⁷ Os eventos térmicos que geraram picos nas curvas de **DSC** são classificados como de primeira ordem.

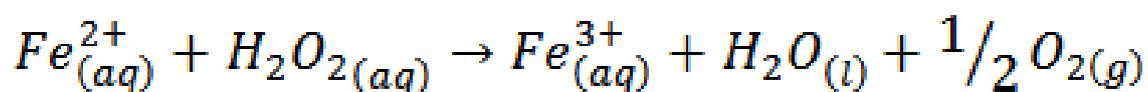
Na análise termogravimétrica (**TGA**), **Figura 15 B**, verificou-se a variação da massa com o aumento da temperatura, e que não haviam traços significativos dos solventes nas fibras, pois clorofórmio e metanol apresentam pontos de ebulição de 61°C e 65°C, respectivamente. Pode-se perceber pela curva de **TGA**, que não houve mudanças significativas nessas temperaturas, só observam-se as degradações do polímero no ensaio.

Figura 15 - Gráficos de A) DSC e de B) TGA das fibras de PCL com morfologia vítrea.



6.4 PREPARO DAS PARTÍCULAS DE MAGNETITA

Optou-se por realizar uma rota alternativa de síntese da magnetita com um método baseado em materiais de uso comum para produção de partículas magnéticas que podem ser utilizadas para aplicações no ensino de química. É possível obter partículas magnéticas através da reação da lã de aço com o vinagre, pois ocorre uma reação de oxirredução. O ferro presente na lã de aço reage com o ácido acético (CH_3COOH) presente no vinagre, com a formação de Fe^{2+} , acetato e gás hidrogênio, como mostrado na **Equação 1**.



Equação 1

A **Figura 16** mostra as partículas de magnetita obtidas, o que comprova as propriedades magnéticas do material preparado.

Figura 16 - Partículas de magnetita sendo atraídas pelo ímã.

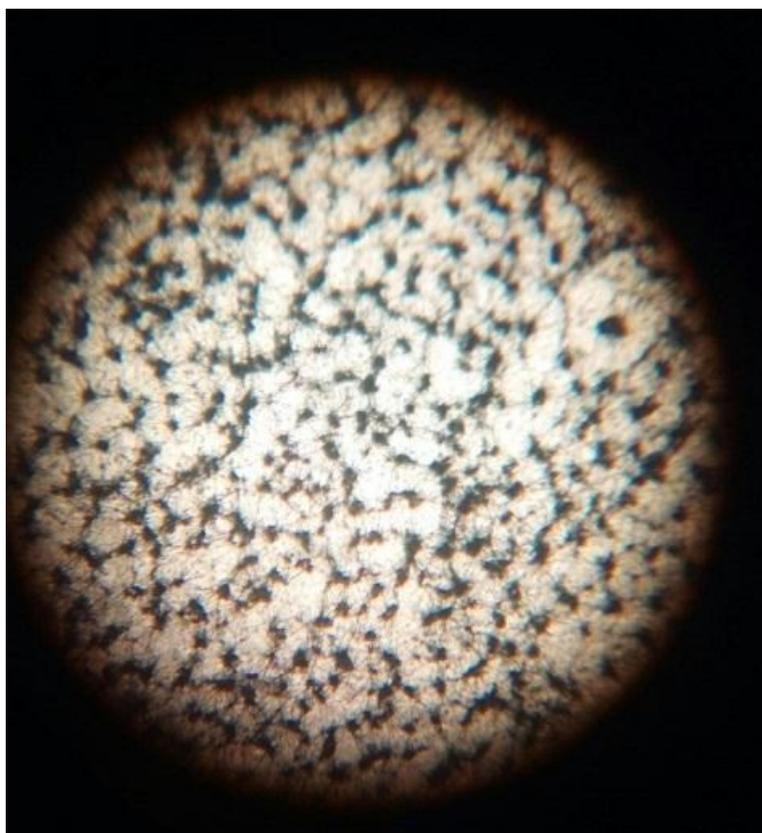


Fonte: A autora.

6.5 ELETROFIAÇÃO DA PCL COM AS PARTÍCULAS DE MAGNETITA

Adicionaram-se as partículas a uma solução de **PCL** 45%(m/m) no sistema em que se obteve a morfologia de vitral para verificar se a presença delas teria alguma influência sobre sua morfologia, para dispersar as partículas na solução utilizou-se uma banho de ultrassom do POLIMAT durante 1 h e em seguida levou-se a solução para ser eletrofiadas. Os parâmetros utilizados foram os mesmos do processo de eletrofiação que resultou na morfologia de vitrais discutida acima, coletaram-se as amostras primeiramente em uma lâmina e observou-se no microscópio óptico que a morfologia parecia não ser afetada (**Figura 16**).

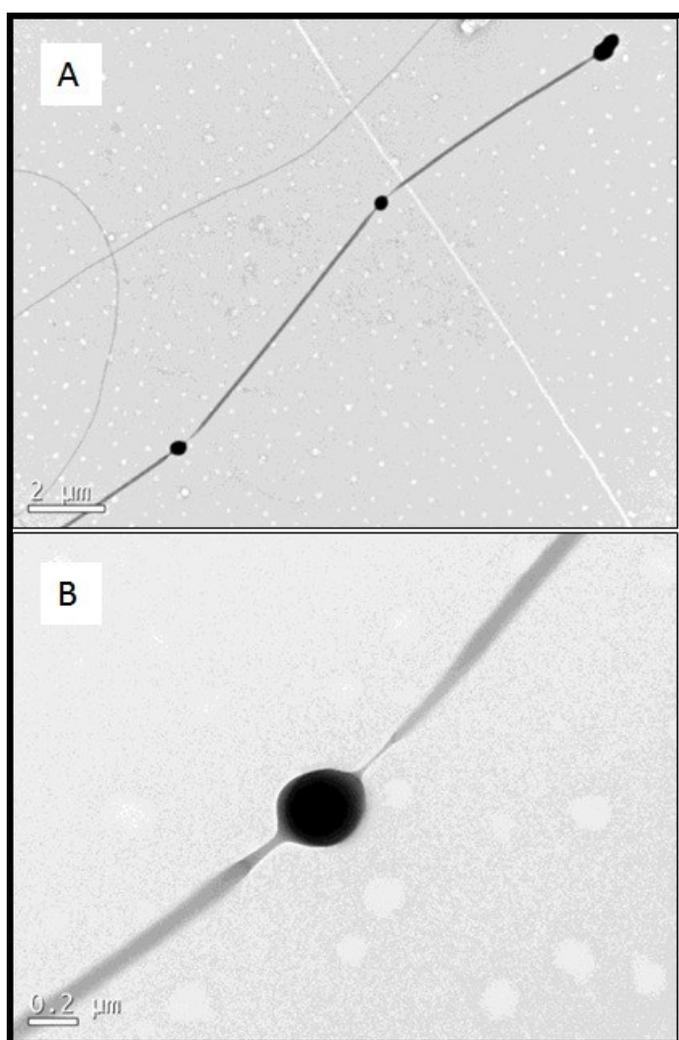
Figura 17 - Micrografia óptica das fibras de PCL com magnetita.



Com a análise no microscópio eletrônico de transmissão obteve-se micrografias das partículas sozinhas e das fibras eletrofiadas com as partículas incorporadas, e o que se pode perceber é que não houve incorporação significativa das partículas. Nas imagens o que se pode verificar a presença das contas que

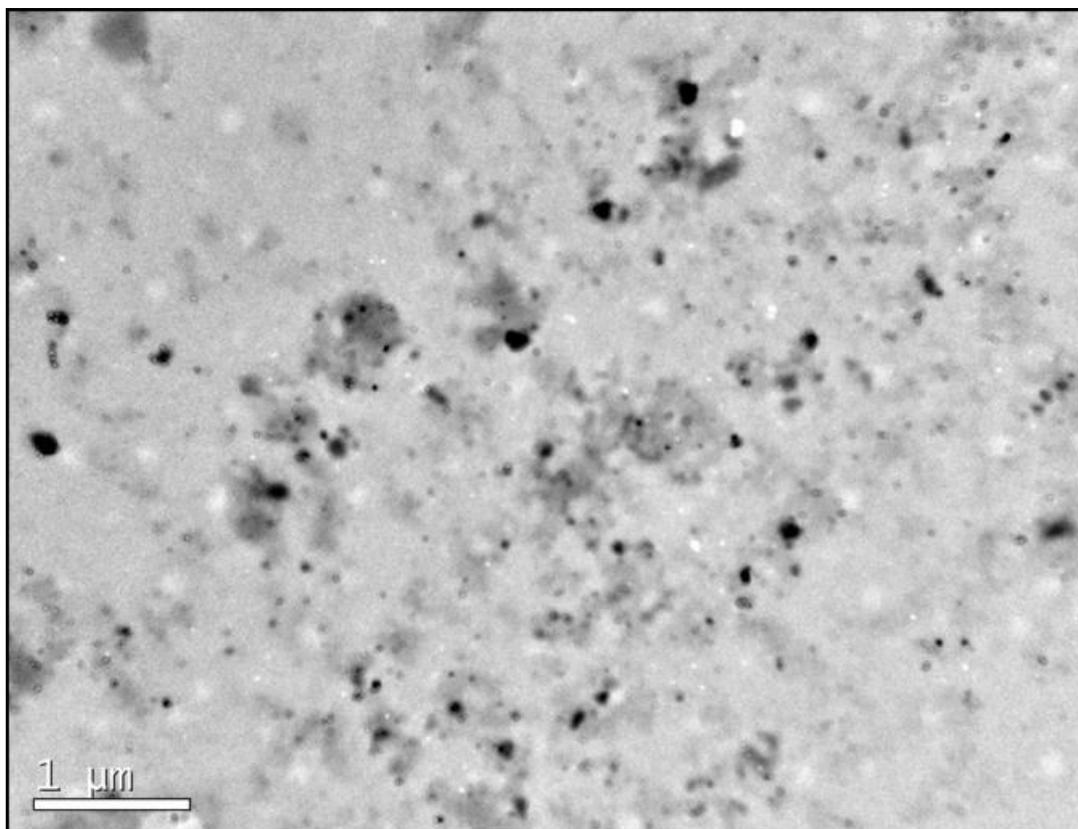
geram o padrão morfológico, porém as partículas não estão incorporadas às fibras e sim dispersas sobre as mesmas como pode-se observar na **Figura 18**.

Figura 18 - Micrografias obtidas por MET das fibras de PCL com morfologia vitral com partículas magnéticas incorporadas. Ampliações de (A) 60000 e (B) 600000 vezes.



Uma micrografia foi obtida para a magnetita produzida na ausência de **PCL** (**Figura 19**), o que permite verificar que o material é diferente do que ocorre nas fibras na **Figura 18**. Assim, percebeu-se que as partículas de magnetita não foram incorporadas às fibras de forma eficiente.

Figura 19 - Micrografia obtida por MET das partículas magnéticas produzidas, com ampliação de 600000 vezes.



O espectro de FTIR das fibras de **PCL** com magnetita teve mudanças sutis quando comparado com o espectro das fibras de **PCL** puro, mas não foi possível verificar a banda característica da magnetita, por volta de 563 cm^{-1} , que foi detectada no espectro de **FTIR** feito somente das partículas de magnetita, como pode-se ver nas **Figuras 20 e 21**.

Figura 20 - FTIR das fibras de **PCL** com morfologia vitral com as

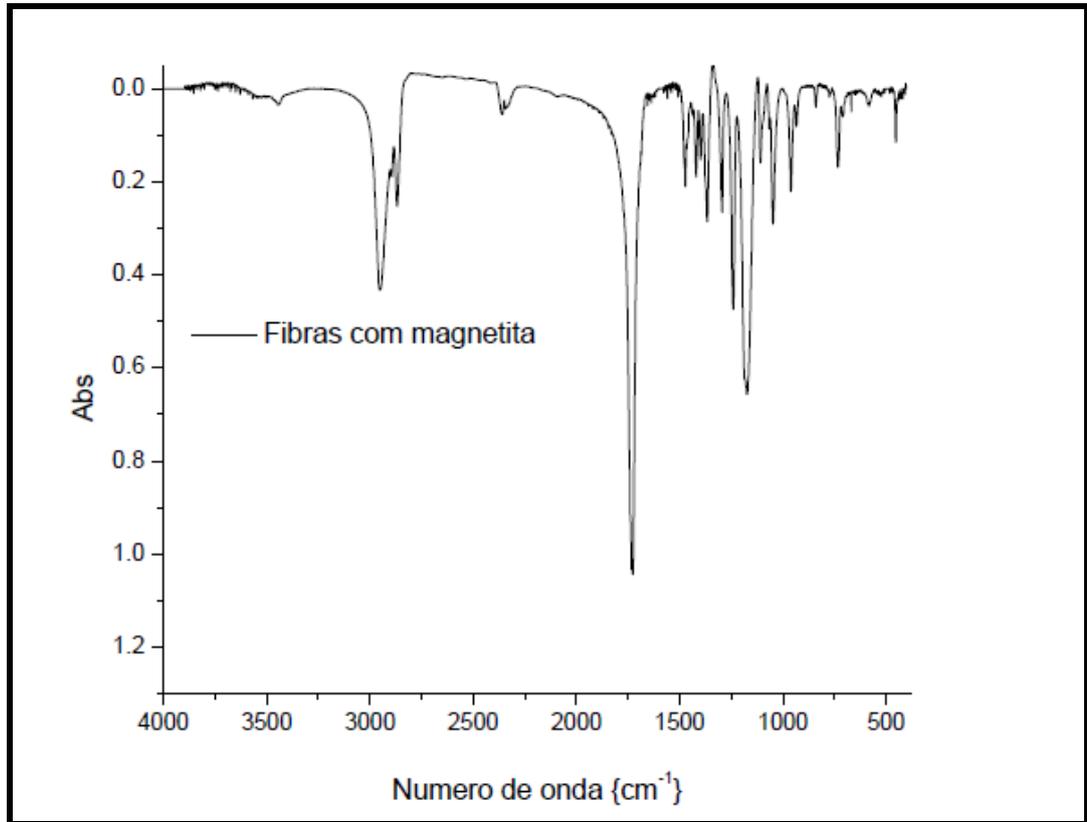
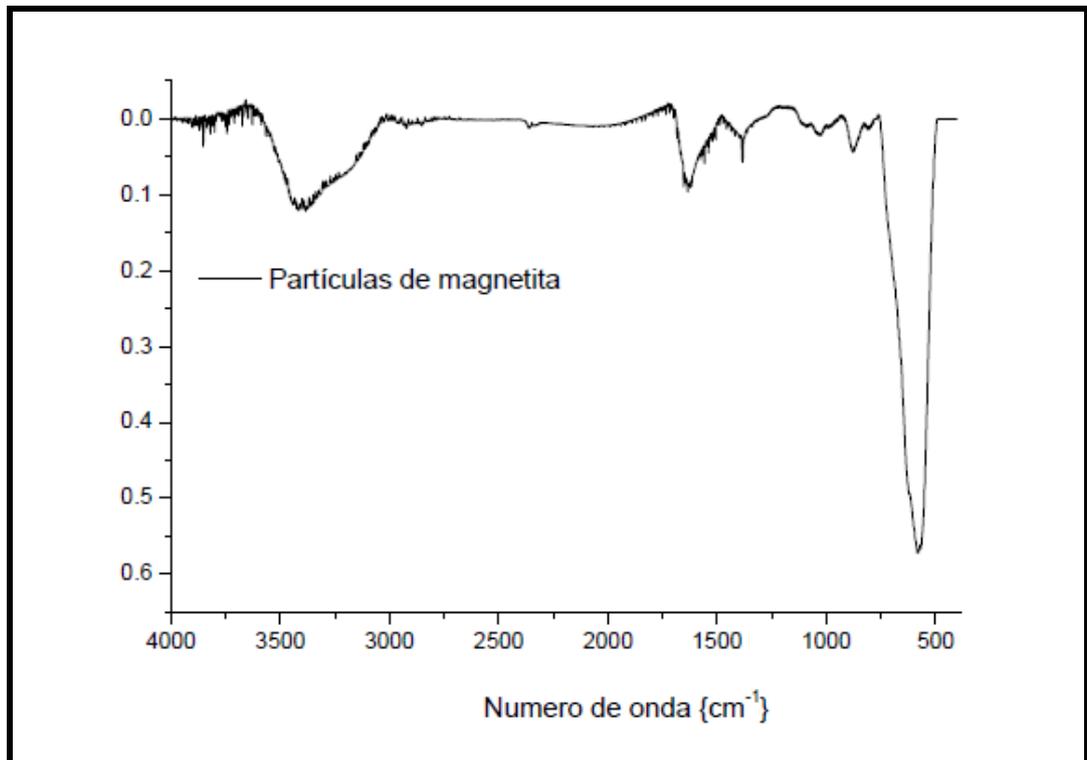


Figura 21 - Espectro de **FTIR** das partículas magnéticas produzidas.



Para avaliar a presença das partículas nas fibras de **PCL** que foram incorporadas, realizaram-se medidas de espectrometria de energia dispersiva, EDS (do inglês *Energy Dispersion Spectroscopy*). Esta análise permite que se tenha uma perspectiva da composição da amostra, através das energias dos raios X. Os espectros são mostrados nas **Figuras 22** e **23**. Os picos de ouro mostrados nos **EDS** são causados pelo recobrimento que é feito no preparo das amostras para análise e os de alumínio são provenientes do papel alumínio utilizadas para a coleta das fibras. Pode-se perceber a presença de ferro nas fibras de **PCL** (**Figura 22**), contendo as partículas magnéticas incorporadas e ao se comparar com o espectro de EDS das fibras sem as partículas de magnetita (**Figura 23**), não se nota a presença do ferro.

Figura 22 - Espectro de **EDS** das fibras de **PCL** com magnetita.

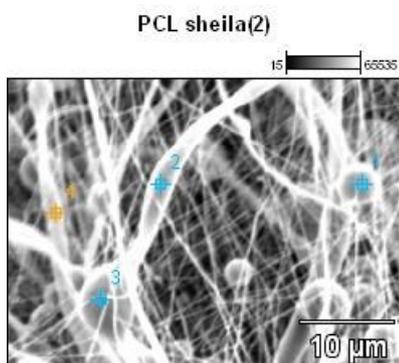
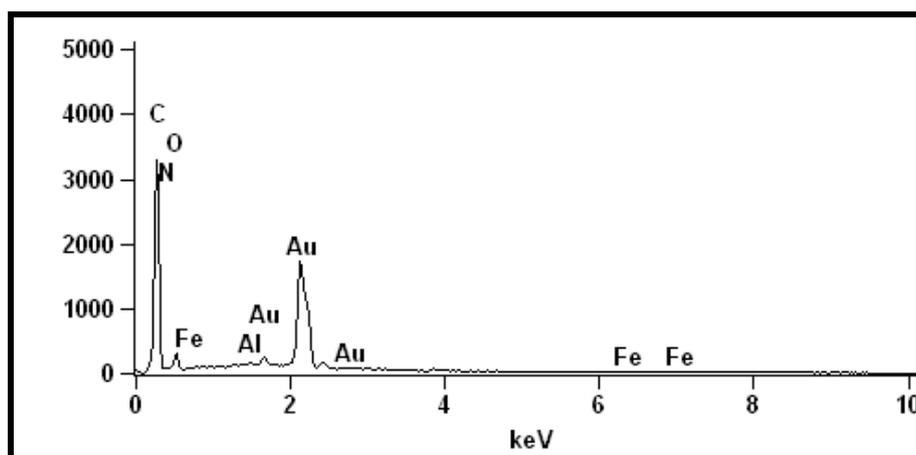
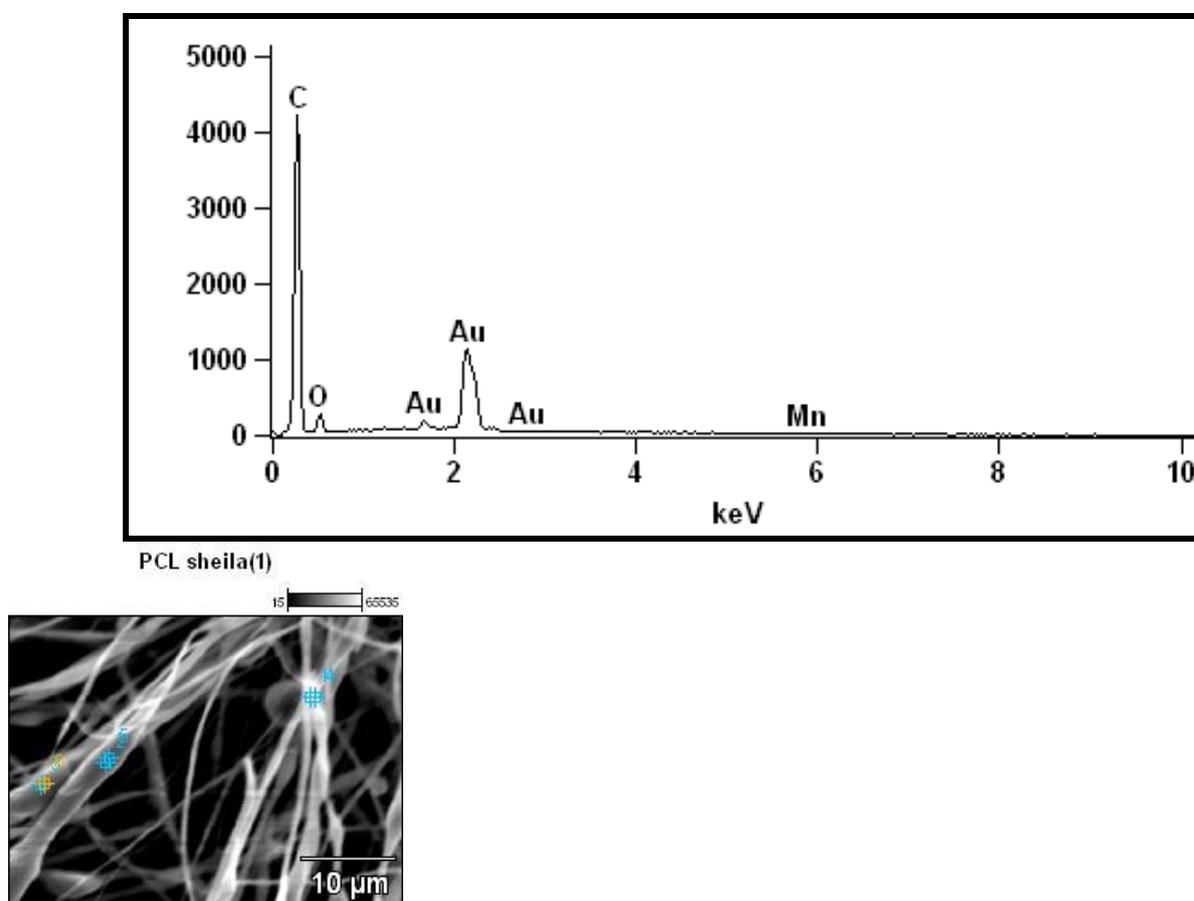


Figura 23 - Espectro de **EDS** das fibras de PCL com morfologia vitral sem as partículas magnéticas.



A análise por meio dos espectros mostra que algumas partículas foram incorporadas nas fibras eletrofiadas, no entanto, ficaram muito dispersas para se utilizar as propriedades magnéticas nas fibras obtidas. O que ocorre é que a análise de **EDS** permite que se aponte o feixe de elétrons para pontos específicos da amostra, assim o ferro foi detectado, já nos espectros de **FTIR** a quantidade de ferro na amostra não foi suficiente para gerar bandas.

7 CONSIDERAÇÕES FINAIS

Com o trabalho realizado concluímos que para concentrações inferiores a 35% do polímero, com massa molecular de 65 000 kD, as fibras obtidas não são satisfatórias pois há presença de muitas contas e pouquíssimas fibras. Otimizando os parâmetros também percebeu-se a importância de uma distância efetiva para que

o solvente seque e não haja coalescência das fibras na placa coletora, bem como a taxa de vazão deve ser suficiente para disponibilizar solução mas sem que haja gotejamento na placa. Verificou-se como o sistema de solventes possibilita a formação de morfologias distintas com o mesmo polímero nas mesmas condições através de micrografias de MEV. O sistema com maior quantidade de metanol, devido à constante dielétrica ser maior, possibilita maior mobilidade das cargas, levando a uma morfologia interessante (em forma de vitral), na qual padrões simétricos puderam ser observados. Diferentemente das fibras coletadas no sistema de 75:25 (m/m) clorofórmio:metanol, que eram aleatórias e contínuas, as fibras do sistema 65:35 (m/m), foram uniformes e contínuas.

Com as análises térmicas e os espectros de FTIR concluiu-se que a eletrofiação não modifica as propriedades térmicas e estruturais do polímero.

Conclui-se também que a utilização das partículas magnéticas obtidas pelo método escolhido não ocasionaram mudanças significativas nas fibras obtidas. Com as micrografias obtidas por TEM pode-se verificar mais uma vez a presença das contas que conferem a morfologia vitral às fibras de **PCL** e constatou-se que as partículas magnéticas não foram incorporadas com sucesso às fibras. No entanto, com a análise de EDS percebeu-se a presença de ferro na amostra, indicando que algumas partículas ficaram dispersas sobre as fibras.

Futuramente, como uma perspectiva para o trabalho aqui apresentado, pode-se pensar no encapsulamento de partículas com quantidade maior de ferro e na modificação da placa coletora com ímãs, para verificar se há ordenamento das fibras. Pode-se ainda verificar o potencial dessas fibras para estudo de liberação controlada das partículas encapsuladas.

REFERÊNCIAS

1. TUCKER, N.; STANGER, J. J.; STAIGER, M. P.; RAZZAQ, H.; HOFMAN, K. The History of the Science and Technology of Electrospinning from 1600 to 1995. **J Eng Fiber Fabr. Special Issue**, p. 63-73, 2012.
2. COSTA, R. G. F.; PICCIANI, P. H. S.; MEDEIROS, E. S. RIBEIRO, C.; MATTOSO, L. H. C. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.
3. TAYLOR, G. Electrically Driven Jets. **Proc. Roy. Soc. Lond.**, v. 313, 453-475, 1969.
4. COOLEY, J.F. US Patent 692,631; 1902.
5. FORMHALS, A. US Patent 1,975,504; 1934
6. SIMONS, H. L. US Patent 3,280,229; 1966.
7. BAUMGARTEN, P. K. Electrostatic spinning of acrylic microfibers. *Journal of Colloid and Interface Science*, v. 36, p. 71-9, 1971.
8. DOSHI, J. AND RENEKER, D. H. Electrospinning process and applications of electrospun fibers. **Journal of Electrostatics**, v.35, p. 151-60, 1995.
9. BHARDWAJ, N., & KUNDU, S. C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325-347, 2010.
10. YARIN, A.; POURDEYHIMI, B.; RAMAKRISHNA, S. **Fundamentals and Applications of Micro- and Nanofibers**. New York: Cambridge University Press. 2014.
11. SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, p. 1989-2006, 2008.
12. ATKINS, P.; JONEAS, L. **Princípios de Química - Questionando a Vida Moderna e o Meio Ambiente**. 5ª ed. Porto Alegre: Bookman, 2012.
13. CANEVAROLO, S. V. **Ciência dos Polímeros**. 2ª ed. São Paulo: Artiber. 2006.
14. FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beads nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, p. 4585-4592, 1999.

15. ERBIL, Y. *Surface Chemistry Of Solid and Liquid Interfaces*. Blackwell. 2006.
16. ZENG, J., XU, X., CHEN, X., LIANG, Q., BIAN, X., YANG, L. AND JING, X. Biodegradable electrospun fibers from drug delivery. **J. Control. Release**, v. 92, p. 227-231, 2003.
17. FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beades nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, p. 4585-4592, 1999.
18. HAYATI, I.; BAILEY, A. I.; TADROS, Th F. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 117, p. 205-221, 1987.
19. SON, W.K.; YOUK, J.H.; LEE, T.S.; PARK, W.H. Electrospinning of ultrafine cellulose acetate fibers: studies of a new solvent system and deacetylation of ultrafine cellulose acetate fibers. **J. Polym. Sci. Pt. B-Polym. Phys**, v. 42, p. 5-11, 2004.
20. PAPPENBURG, B. J.; SCHÜLLER, S.; RAVOO, L. A. M. BOLHUISVERSTEEG, L. HARTSUIKER, D.W. GRIJPMA, J. FEIJEN, M. WESSLING, D. STAMATIALLIS. Designing Porosity and Topography of Poly(1,3trimethylene carbonate) Scaffolds. **Acta Biomaterialia**, v. 5, p. 3281–3294, 2009.
21. ZHONG, X. H.; KIM, K. S.; FANG, D. F.; RAN, S. F.; HSIAO, B. S.; CHU, B. Structure and process relationship of Electrospun bioabsorbable nanofiber membranes. **Polymer**, v. 43, p. 4403-4412, 2002.
22. HU, W. W. & YU, H. N. Coelectrospinning of chitosan/alginate fibers by dual-jet system for modulating material surfaces. **Carbohydr. Polym**, v. 95, p. 713–727, 2013.
23. HAIDER, A.; HAIDER, S.; KANG, I.K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. **Arab. J. Chem.** 2015.
24. TAN, S.H., INAI, R., KOTAKI, M., RAMAKRISHNA S; Systematic parameter study for ultrafine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, v. 46, p. 6128- 6134, 2005.
25. SILL, T. J.; VON RECUM, H. A. Electrospinning: Applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v.29, p. 1989-2006, 2008.

26. TRIPATANASUWAN, S.; ZHONG, Z.; RENEKER, D. H. Effect of evaporation and solidification of the charged jet in electrospinning of poly(ethylene oxide) aqueous solution. **Polymer**, v. 48, p. 5742-5746, 2007.
27. BUCHKO, C. J, CHEN, L. C, SHEN, Y.; MARTIN, D. C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, n.26, p. 7397-7407, 1999.
28. OHKAWA, K. et al. Chitosan nanofiber. **Biomacromolecules**, v. 7, n. 11, p. 3291–3294, 2006.
29. RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W.-E., LIM, T.-C., MA, L., MA., Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. World Scientific Publishers, Singapore, 2005.
30. MEDEIROS, E. S.; MATTOSO, L. H.C.; ITO, E. N.; GREGORSKI, K. S.; ROBERTSON, G. H.; OFFEMAN, R.D.; WOOD, D. F.; ORTS, W. J.; IMAM, S. H. Electrospun Nanofibers of Poly(vinyl alcohol) Reinforced with Cellulose Nanofibrils. **J. Biobased Mater. Bio.**, v. 2, p. 1-12, 2008.
31. ZANDER, N. E. Hierarchically Structured Electrospun Fibers. **Polymers**, v. 5, p. 19-44, 2013.
32. BONINO, C. A.; ELFIMENKO, K.; JEONG, S. I.; KREBS, M. D; ALSBERG, E.; KHAN, S. A. Three-Dimensional Electrospun Alginate Nanofiber Mats via Tailored Charge Repulsions. **Small**, v. 8, p. 1928-1936, 2012.
33. MIT-UPPATHAM, C.; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine electrospun polyamide-6 fibers: effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromol Chem Phys**, v.205, p. 2327–2338, 2004.
34. FECHINE, G. J. M. *Plástico Moderno*. n. 423, 2010
35. SINHA, V. R.; BANSAL, K.; KAUSHIK, R.; KUMRIA R.; TREHAN, A. Polycaprolactone microspheres and nanospheres: an overview. **International Journal of Pharmaceutics**, v. 278, p. 1-23, 2004.
36. MIDDLETON, J. C.; TIPTON, A. J. Synthetic biodegradable polymers as orthopedic devices. **Biomaterials**, v. 21, p. 2335–46, 2000.
37. RADISAVLJEVIC, A.; STOJANOVIC, D. B.; PERISICA, S.; DJOKIC, V.; RADOJEVIC, V.; RAJILIC-STOJANOVI, M.; USKOKOVIC, P. S. Cefazolin-loaded polycaprolactone fibers produced via different electrospinning methods: Characterization, drug release and antibacterial effect.
38. **European Journal of Pharmaceutical Sciences**. v.124, p. 26–36, 2018.

39.SIGMA-ALDRICH. Polycaprolactone. 2018. Disponível em <<https://www.sigmaaldrich.com/catalog/product/aldrich/440744?lang=pt®ion=BR>>. Acesso em: 10/11/2018.