

Análise comparativa de fibras de blendas de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas a partir de PNIPAAm com diferentes massas molares

Comparative analysis of Ecovio®/PNIPAAm blends fibers from PNIPAAm with different molar masses

Liege Aguiar Pascoalino

liegeaguiar@gmail.com

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Priscila Schroeder Curti

priscilacurti@utfpr.edu.br

Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

RESUMO

A eletrofição é uma técnica versátil e de baixo custo, capaz de produzir fibras poliméricas contínuas e uniformes com alta razão área/volume e diâmetros na faixa micro a nanométrica. O Ecovio® é um polímero biodegradável produzido pela BASF, apresentando boa resistência mecânica e módulo de elasticidade. O poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) é um polímero termorresponsivo com comportamento hidrofílico-hidrofóbico reversível, aplicado na área de biomateriais. Dessa forma, neste trabalho foi estudada a eletrofição de blendas de Ecovio®/PNIPAAm, utilizando PNIPAAm de baixa massa molar, a fim de comparar os resultados para as fibras eletrofiadas com o PNIPAAm de maior massa molar. A adição de diferentes porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar às soluções de Ecovio® não favoreceu a melhora na sua eletrofiabilidade, formando fibras com defeitos. No entanto, houve mudança na molhabilidade das fibras em função da temperatura, mas sem observação da transição hidrofílica-hidrofóbica do PNIPAAm. Ao contrário, o uso de diferentes proporções mássicas de PNIPAAm de alta massa molar favoreceu tanto a eletrofiabilidade das blendas de Ecovio®/PNIPAAm, formando fibras arredondadas e sem defeitos, quanto a sua molhabilidade, ocorrendo mudança significativa dessa propriedade na faixa de 32-35 °C, característica da transição hidrofílica-hidrofóbica do PNIPAAm.

PALAVRAS-CHAVE: Ecovio®. PNIPAAm. Eletrofição. Blendas. Fibras.

Recebido: 04 nov. 2018.

Aprovado: 04 out. 2018.

Direito autoral:

Este trabalho está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição 4.0 Internacional.

ABSTRACT

Electrospinning is a versatile and inexpensive technique capable of producing continuous and uniform polymer fibers with high area/volume ratio and diameters in the micronanometer range. Ecovio® is a biodegradable polymer produced by BASF, exhibiting good mechanical strength and modulus of elasticity. Poly (N-isopropylacrylamide) (PNIPAAm) is a thermo-responsive polymer with a reversible hydrophilic-hydrophobic behavior, applied in the area of biomaterials. Thus, in this work the electrofication of Ecovio®/PNIPAAm blends was studied, using PNIPAAm of low molar mass, in order to compare the results for the fibers electrofied with PNIPAAm with higher molar mass. The addition of different percentages of PNIPAAm of low molar mass to Ecovio® solutions did not favor the improvement in its electrofiberty, forming fibers with defects. However, there was a change in the wettability of the fibers as a function of temperature, but without observation of the hydrophilic-hydrophobic transition of PNIPAAm. In contrast, the use of different mass proportions of high molar mass PNIPAAm favored both the electrofiberty of the Ecovio®/PNIPAAm blends, forming rounded and defect-free fibers, and their wettability, with a significant change of this property occurring in the range of 32-35 °C, characteristic of the hydrophilic-hydrophobic transition of PNIPAAm.

KEYWORDS: Ecovio®. PNIPAAm. Electrospinning. Blends. Fibers.





INTRODUÇÃO

Cada vez mais estudos são realizados com o intuito de obter diferentes tipos de blendas poliméricas, a fim de produzir materiais com propriedades diferenciadas e muitas vezes melhoradas, em comparação às propriedades dos polímeros puros que lhe deram origem [1], sem a necessidade de sintetizar novos polímeros, cujo processo muitas vezes pode apresentar um maior custo.

A eletrofiação é uma técnica versátil e de baixo custo, capaz de produzir fibras poliméricas contínuas e uniformes com alta razão área/volume e diâmetros na faixa micro a manométrica [2]. Por isso, a eletrofiação vem sendo cada vez mais estudada e aplicada nos mais diversos campos de pesquisas, produzindo micro e/ou nanofibras que podem ser empregadas como substrato na engenharia de tecidos, cicatrização de ferimentos, sistemas de filtração, liberação controlada de fármacos, dentre outras [3], [4], [5].

O polímero de nome comercial Ecovio®, produzido pela BASF, é constituído pela junção (blenda) de dois polímeros biodegradáveis, o poli(butileno adipato co-tereftalato), PBAT e o poli(ácido láctico) ou polilactato, PLA. O Ecovio® possui considerável resistência mecânica e elevado módulo de elasticidade, além de ser biodegradável [6].

O poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) é um polímero que se destaca por suas aplicações como biomaterial, devido às suas propriedades termorresponsiva e de biocompatibilidade. Em solução aquosa, o PNIPAAm apresenta uma transição de fases do tipo Lower Critical Solution Temperature (LCST), em torno de 32°C [7], [8]. No entanto, esse polímero é quebradiço, apresentando propriedades mecânicas fracas.

Estudos acerca da eletrofiação de blendas de Ecovio®/PNIPAAm, realizados anteriormente [7], mostraram as fibras de Ecovio®/PNIPAAm de alta massa molar eletrofiadas apresentaram morfologia arredondada, devido à presença de PNIPAAm, além de apresentarem a transição hidrofílica-hidrofóbica em torno de 32 - 35 °C. Assim, de forma geral, essas fibras poderiam ter potencial de aplicação na área de adesão/descolamento celular.

Dessa forma, o objetivo desse presente trabalho foi realizar um estudo acerca da eletrofiação de blendas de Ecovio®/PNIPAAm, utilizando PNIPAAm de baixa massa molar, a fim de comparar os resultados de morfologia e de molhabilidade obtidos com aqueles observados para as fibras de blendas de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas usando o PNIPAAm de maior massa molar.

METODOLOGIA

MATERIAIS. poli (N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm) de baixa massa molar (1 kg/mol) e de alta massa molar (87 kg/mol), Ecovio® (BASF), clorofórmio (CHCl₃) (ALPHATEC) e N,N-dimetilformamida (DMF) (F.MAIA). Para os experimentos de eletrofiação foi utilizado um aparato composto por uma fonte de alta tensão (máximo de 30 kV), uma bomba injetora modelo SP100 DA WPI, uma seringa e uma placa coletora devidamente aterrada e posicionada horizontalmente à seringa.

PREPARO DAS SOLUÇÕES POLIMÉRICAS. As soluções de Ecovio® puro, assim como da mistura de Ecovio® e PNIPAAm, foram preparadas usando uma mistura de dois solventes, CHCl₃ e DMF, na proporção volumétrica de CHCl₃/DMF 85/15 (V/V) [9]. Para o preparo das soluções de Ecovio® puro, inicialmente ele foi solubilizado em CHCl₃, na temperatura de 25°C, sob agitação constante em frasco vedado para inibir a eliminação de voláteis durante o processo de dissolução. Após a sua completa solubilização, o DMF foi adicionado à solução, mantida sob agitação constante por mais 25 minutos. A concentração da solução de Ecovio® que apresentou maior tendência à formação de fibras durante a eletrofição foi utilizada para preparar as misturas com o PNIPAAm de baixa massa molar. Nesse caso, a solução de Ecovio® foi preparada na concentração de 20%, e na sequência adicionado porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar (PNIPAAm-BM), entre 1% e 10% em relação à massa total do Ecovio®.

ELETROFIÇÃO. Logo após o seu preparo, a solução polimérica foi introduzida em uma seringa acoplada ao equipamento de eletrofição, sendo eletrofiada por aproximadamente 3 horas e mantendo a umidade relativa e a temperatura em torno de 45% e 25 °C, respectivamente. A diferença de potencial (ddp) foi gerada ligando-se o polo positivo da fonte de alta tensão na ponta da agulha da seringa e o polo negativo no coletor. As informações acerca das condições experimentais são apresentadas na Tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros para eletrofição das soluções poliméricas de Ecovio®

Amostra	Concentração (%)	Razão mássica Ecovio®/PNIPAAm (m/m)	Tensão (kV)	Distância (cm)	Fluxo (mL/h)
ECOVIO1	20	100/0	15	25	1,0
ECOVIO2	20	100/0	20	25	1,0
ECOVIO3	23	100/0	15	25	1,0
ECOVIO4	23	100/0	20	25	1,0
ECOVIO/ PNIPAAm- BM(10)1	20	Adição de 10% PNIPAAm à massa total de Ecovio®	20	25	1,0
ECOVIO/ PNIPAAm- AM 1	20	90/10	20	25	1,0

Fonte: Autoria Própria (2018).

CARACTERIZAÇÃO MORFOLÓGICA. As fibras eletrofiadas foram caracterizadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas em um equipamento marca FEI, modelo QUANTA 200, no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, LMEM, Universidade Estadual de Londrina (UEL).

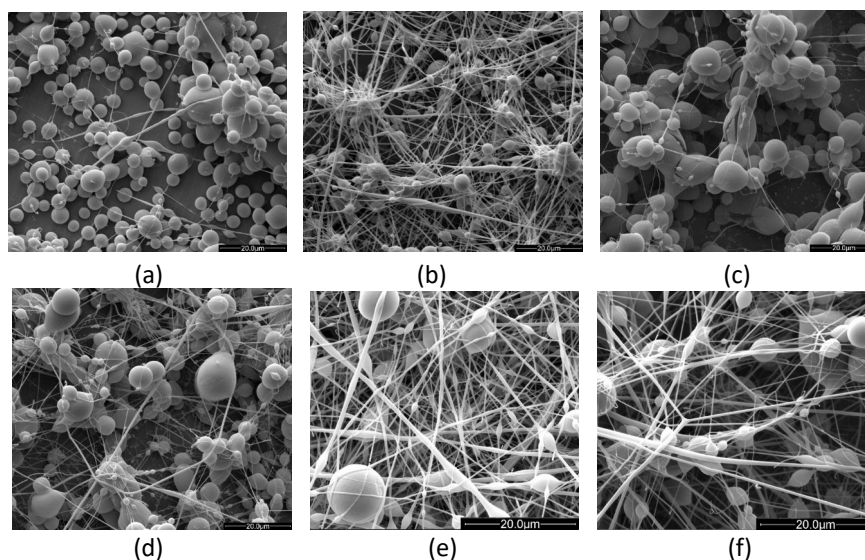
MEDIDAS DE ÂNGULO DE CONTATO. Para realizar as medidas de ângulo de contato da gota de água sobre a fibra, a manta fibrilica foi colocada sobre uma placa de alumínio ligada a um banho ultra termostático para o ajuste de temperatura. Um multímetro, com um termostato tipo peltier, foi ligado diretamente à placa de alumínio para obter o valor real da temperatura sobre a placa. Após esse ajuste e controle da temperatura, foi usada uma micropipeta

para obter gotas de 5 μ L de água milli-q, que foi depositada sobre a manta fibrilica, sendo a sua imagem captada por um microscópio óptico digital conectado a um computador. Esses experimentos foram repetidos nas temperaturas de 20 a 50°C, sendo realizadas seis medições em cada temperatura. A medida do ângulo de contato foi realizada utilizando o *software ImageJ*.

RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias de MEV das fibras de Ecovio® puro (ECOVI01 a ECOVI04), eletrofiadas em diferentes condições (Tabela 1). Ao comparar as imagens obtidas, observou-se que as condições experimentais usadas para eletrofiar a amostra de ECOVI02 foram adequadas para ocorrer a formação de fibras com morfologia arredondada, mas ainda com presença de contas, ao contrário do que foi observado para as outras amostras, nas quais não ocorreu a formação de fibras. Dessa forma, usou-se as condições de eletrofição relativas à amostra de ECOVI02 para realizar os experimentos de eletrofição desse polímero usando o PNIPAAm de baixa massa molar (ECOVI0/PNIPAAm-BM(10)1) e de alta massa molar (e ECOVI0/PNIPAAm-AM), cujas imagens de MEV também são apresentadas na Figura 1e e 1f.

Figura 1 - Micrografias de MEV de amostras de fibras poliméricas eletrofiadas de Ecovio® puro: (a) ECOVI01; (b) ECOVI02; (c) ECOVI03; (d) ECOVI04; (e) ECOVI0/PNIPAAm-BM(10)1; (f) ECOVI0/PNIPAAm-AM1. Ampliação de 3000x.

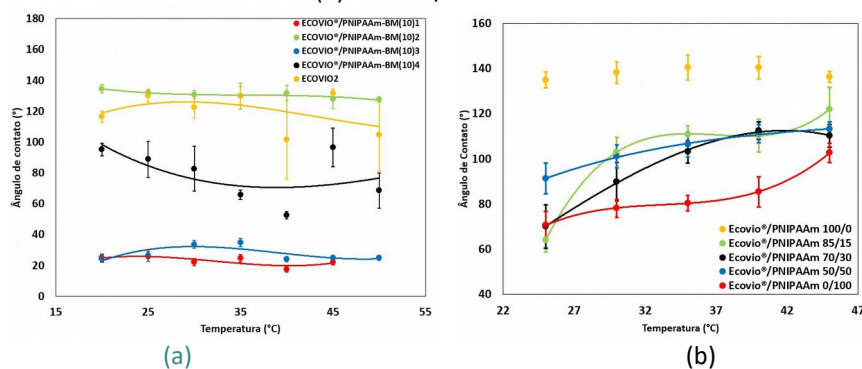


Nessas condições, houve alguma tendência à formação de fibras, no entanto não foram suficientes para eliminar totalmente as contas. Observou-se que o uso do PNIPAAm de baixa massa molar na solução de Ecovio® não favoreceu a melhora na eletrofiabilidade desse polímero, ao contrário dos resultados observados em trabalho anterior [9], no qual foi observado que a adição de PNIPAAm de alta massa molar nas blends de Ecovio®/PNIPAAm favoreceu a formação de fibras arredondadas e sem defeitos, principalmente a partir da proporção mássica de Ecovio®/PNIPAAm 70/30 [9]. Verificou-se, também, que a amostra ECOVI0/PNIPAAm-BM(10)1 apresentou fibras com

diâmetro na faixa de $(483,3 \pm 122,8 \text{ nm})$ e a amostra ECOVIO/PNIPAAm-AM1 apresentou diâmetros na faixa de $(403,3 \pm 106,3) \text{ nm}$, semelhante aos resultados obtidos em trabalho anterior [9].

As medidas de ângulo de contato, em função da temperatura, são apresentadas na Figura 2. Ao comparar os resultados apresentados em cada um dos dois gráficos, pode-se observar que a presença de diferentes porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar, adicionadas à solução de Ecovio®, alterou o comportamento de molhabilidade das fibras de Ecovio®/PNIPAAm, pois os valores de ângulo de contato ficaram abaixo de 90° (Figura 2a). No entanto, não foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica dessas fibras contendo diferentes porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar. Provavelmente o menor tamanho das cadeias poliméricas do PNIPAAm pode ter dificultado a mudança conformacional na faixa de *LCST* desse polímero ($32\text{-}35^\circ\text{C}$). Por outro lado, a utilização de PNIPAAm de alta massa molar, em diferentes proporções mássicas, favoreceu o aumento da molhabilidade das fibras abaixo da *LCST* do PNIPAAm, quando comparada ao Ecovio® puro, pois os valores de ângulo de contato ficaram abaixo de 90° (Figura 2b) [10]. Em temperaturas acima da *LCST* do PNIPAAm houve uma diminuição brusca na molhabilidade das fibras, devido aos valores de ângulo de contato terem ficado acima de 90° (Figura 2b) [10]. Assim, nesse último, foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica característica do PNIPAAm, devido ao uso exclusivo de PNIPAAm de alta massa molar.

Figura 2 – Medidas de ângulo de contato para as amostras de: (a) Ecovio®/PNIPAAm de baixa massa molar. (b) Ecovio®/PNIPAAm de alta massa molar.



Fonte: [10] (Figura 2b).

CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi observado que a variável de processo que apresentou maior influência na melhora da eletrofição do Ecovio® puro foi a tensão aplicada. O uso de porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar nas soluções de Ecovio® não melhorou a eletrofiabilidade da solução polimérica durante o processo de eletrofição, quando comparado a resultados de trabalho anterior, no qual o uso de diferentes proporções mássicas de PNIPAAm de alta massa molar auxiliou significativamente na melhora da eletrofiabilidade das soluções de Ecovio®/PNIPAAm. Nas fibras de Ecovio® contendo determinadas porcentagens de PNIPAAm de baixa massa molar, observou-se mudança significativa na molhabilidade da superfície das fibras em função da porcentagem de PNIPAAm

de baixa molar presente. No entanto, não foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica dessas fibras, em função da temperatura, foi no caso do uso de PNPAAm de alta massa molar.

REFERÊNCIAS

- [1] De PAOLI, M.A.; **Degradação e estabilização de polímeros**. São Paulo: Artliber Editora, 2009, p. 1-286.
- [2] COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA de, J.E.; PAULA de, G.F.; PICCIANI, S.P.H.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. **Eletrofição de Polímeros em Solução**. *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v. 22, p. 170-177, 2012.
- [3] CORRADINI E.; CURTI P. S.; GONZALEZ R. S.; PEREIRA A.G.B.; DRAGUNSKI D.C.; MARTINS A.F.; MUNIZ E.C. **Preparation of Polymeric Mats Through Electrospinning for Technological Uses**. In: LONGO E.; LA PORTA, F.A. (Eds.) *RECENT ADVANCES IN COMPLEX FUNCTIONAL MATERIALS FROM DESIGN TO APPLICATION*. Cham, Switzerland: Springer, 2017, p 83-128.
- [4] BHARDWAJ, N.; KUNDU S.C. **Electrospinning**: A fascinating fiber fabrication technique. *Biotechnology Advances*, v. 28, 325-347, 2010.
- [5] COSTA, R.G.F.; OLIVEIRA de, J.E.; PAULA de, G.F. PICCIANI, S.P.H.; MEDEIROS, E.S.; RIBEIRO, C.; MATTOSO, L.H.C. **Eletrofição de Polímeros em Solução**. Parte II: Aplicações e Perspectivas. *Polímeros*, v.22, p.178-185, 2012.
- [6] COSTA, M.C.; OLIVEIRA, S.V.; ARAÚJO, E.M. **Propriedades mecânicas e térmicas de sistemas de PLA e PBAT/PLA**. *Revista Eletrônica de Materiais e Processos*, v. 9, p. 112-117, 2014.
- [7] LIU, L.; SHEARDOWN, H. **Glucose permeable poly (dimethyl siloxane) poly (Nisopropyl acrylamide) interpenetrating networks as ophthalmic biomaterials**. *Biomaterials*, v. 26, p. 233-244, 2005.
- [8] SCHILD, H.G. **Poly(N-isopropylacrylamide)**: Experiment, theory and application. *Progress in Polymer Science*, v. 17, p. 163-249, 1992.
- [9] CURTI, P.S.; SOUZA de, R.L.; Caracterização morfológica de fibras de ECOVIO®/PNIPAAm obtidas por meio da técnica de eletrofição. **ANAIS DO 22º CONGRESSO BRASILEIRO DE ENGENHARIA E CIÊNCIA DOS MATERIAIS**, Natal, 2016, p. 8326-8336.



[10] PASCOALINO, L.A.; MUNIZ, E.C.; CURTI, P.S. **Efeito da temperatura na molhabilidade de fibras de blendas de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas**. 41^a REUNIÃO ANUAL DA SOCIEDADE BRASILEIRA DE QUÍMICA - SBQ, Foz do Iguaçu, 2018.

[11] GOES, A.M.; CARVALHO, S.; ORÉFICE, R. L.; AVÉROUS, L.; CUSTÓDIO, T. A.; PIMENTA, J. G.; SOUZA de, M. B.; BRANCIFORTI, M. C.; BRETAS, R. E. S.; **Viabilidade celular de nanofibras de polímeros biodegradáveis e seus nanocompósitos com argila montmorilonita**. *Polímeros*, v. 22, p. 34-40, 2012.

AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária FA – Paraná/Brasil.

Os autores também agradecem o apoio financeiro concedido pelo Conselho Nacional de Desenvolvimento Científico e Tecnológico CNPq – Brasil - projeto CNPq Universal – Processo 443480/2014-1; ao Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, LMEM, da Universidade Estadual de Londrina, UEL e à Dra. Nívia do Nascimento Marques (UFRN), pela concessão do PNIPAAm de baixa massa molar.