

Obtenção de nanofibras poliméricas por meio da técnica de eletrofiação (electrospinning).

Polymeric nanofibers obtention by electrospinning technique.

RESUMO

Maria Luiza Borges Santos
msantos.1997@alunos.utfpr.edu.br
Universidade tecnológica federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Antonio Guilherme Basso Pereira
antonioag@utfpr.edu.br
Universidade tecnológica federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

Cristiane de Abreu Dias
cristianedias@utfpr.edu.br
Universidade tecnológica federal do Paraná, Dois Vizinhos, Paraná, Brasil

A eletrofiação é uma técnica que permite a produção de materiais formados por fibras em escala nanométrica a partir de soluções poliméricas. Neste trabalho os polímeros estudados para a eletrofiação foram Alginato de sódio (AS), um polímero natural, biocompatível, biodegradável e com potencial de aplicações biomédicas e alimentícias e o Poli(óxido de etileno) (PEO) um polímero sintético, biocompatível e excelente formador de nanofibras. Este trabalho teve como objetivo encontrar os parâmetros para eletrofiar AS puro ou com a menor quantidade possível de PEO. Foram feitos testes com soluções de AS e PEO variando os mesmos parâmetros e a condição de formação de fibras com menor quantidade de PEO conseguida foi de vazão 0,7 ml/h, 20cm de distância e concentração de 3% em água com proporção 4:1 AS/PEO.

PALAVRAS-CHAVE: Alginato de sódio. eletrofiação. nanofibras. nanotecnologia.

ABSTRACT

Electrospinning is a technique that allows the production of materials formed by fibers on a nanoscale. In this paper were studied Sodium Alginate (AS), a natural, biocompatible, biodegradable polymer with potential for biomedical and food applications and Poly (ethylene oxide) (PEO) a synthetic, biocompatible polymer and excellent nanofiber for builder. This work aimed at finding the parameters for electrospinning AS pure or with the least possible amount of PEO. Tests were carried out with AS and PEO solutions varying the same parameters and the condition of fiber formation with the lowest amount of PEO achieved was a flow rate of 0.7 ml/h, a distance of 20 cm and concentration of 3% in water with a ratio of 4:1 AS/PEO.

KEYWORDS: Sodium Alginate. electrospinning. nanofiber. nanotechnology.

Recebido: 19 ago. 2020.

Aprovado: 01 out. 2020.

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

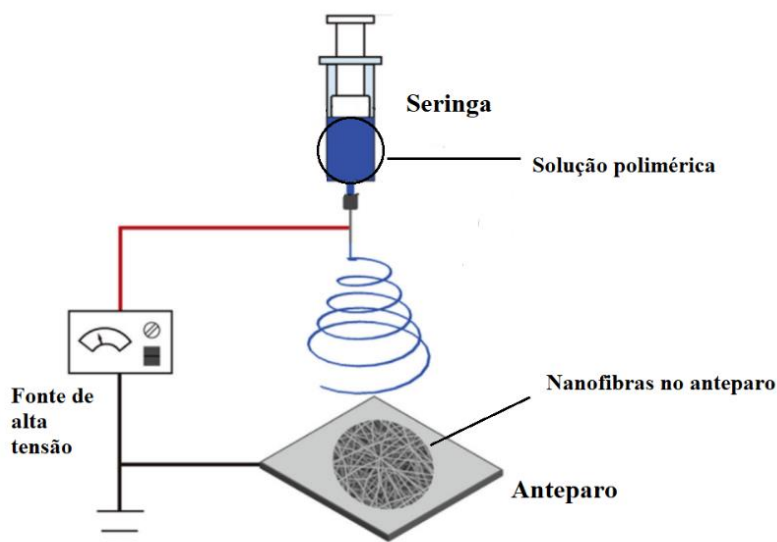


INTRODUÇÃO

A nanotecnologia é a ciência que estuda, desenvolve e aplica materiais que tenham pelo menos um de suas dimensões na escala nanométrica, 10^{-9} metros (NASROLLAHZADEH, 2019). Para que sejam desenvolvidos materiais com tamanhos tão reduzidos é necessário que se utilize técnicas específicas de acordo com as formas, tamanhos e morfologias desejadas. Para obtenção de fibras com comprimentos na ordem de vários micrômetros e diâmetros da ordem de nanômetros, a técnica de eletrofiação se torna bastante atrativa (GASHTI *et al.*, 2016).

O processo de eletrofiação acontece a partir da ejeção de uma solução polimérica, à vazão constante, a partir de uma seringa, a qual é conduzida até um coletor onde as fibras serão coletadas em função de um campo elétrico formado entre a agulha e o coletor carregados eletricamente com cargas opostas (LONG *et al.*, 2019). Podemos ver esse processo ilustrado na figura 1.

Figura 1 – Processo de eletrofiação



Fonte: LONG *et al.*, 2019 (adaptado pelo autor, 2020).

Os materiais formados por esta técnica podem ser muito porosos e têm grande área específica, por isso podem ser aplicados em diversas áreas como catalises químicas, na engenharia de tecidos, cultivo de células, na área ambiental entre outros (AVSAR *et al.*, 2018).

Apesar de ser uma técnica de simples execução, a eletrofiação é uma técnica complexa em número de variáveis a ser controladas. Existem três grupos de variáveis: (a) de eletrofiação (tensão aplicada a solução, vazão da solução, distância entre a agulha e o anteparo e o próprio anteparo), (b) da solução (concentração, condutividade da solução, peso molecular, solubilidade do solvente, viscosidade e estrutura molecular do polímero e do solvente) e (c) de ambiente (umidade relativa do ar e temperatura ambiente) (LONG *et al.*, 2019).

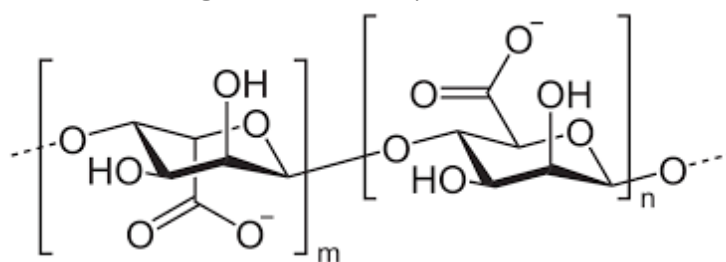
De todos estes parâmetros os mais importantes de se controlar em um processo são: a concentração da solução polimérica, a vazão de injeção, a distância entre a agulha e o anteparo coletor e a tensão aplicada a solução. A concentração

é responsável pelo entrelaçamento das cadeias que é o que permite que elas se unam durante o processo de formação de fibras sendo determinante no controle de espessura de fibras (CORRADINI, 2017).

A vazão de injeção e tensão aplicada são ajustadas de maneira que o solvente presente na solução evapore antes que as fibras cheguem ao coletor, impedindo a coalescência das fibras e formando assim as nanofibras esperadas.

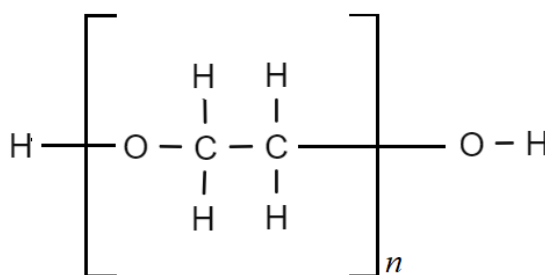
Os polímeros são macromoléculas compostas por unidades repetitivas e podem ser classificados de diversas maneiras como quanto a sua origem, fusibilidade ou tipo de polimerização (CAREY, 2011). O alginato de sódio (AS) é um polímero natural, extraído de algas marrons, atóxico biodegradável, solúvel em água e com capacidade de formar géis, bastante estudado na indústria alimentícia e biomédica (KANG, 2020). Nesse sentido, nanofibras de AS apresentam enorme potencial de utilização e diferentes áreas. No entanto de acordo com Jain, Shetty e Yadav (2020) o alginato de sódio é um polímero polieletrólítico e por isso a obtenção de fibras por eletrofiação é bastante difícil sem a ajuda de adjuvantes.

Figura 2 – Unidade repetitiva do AS



Fonte: Wikipédia (2020).

Figura 3 – Unidade repetitiva do PEO



Fonte: Autoria própria (2020).

O Poli (óxido de etileno) (PEO) é um polímero sintético, biocompatível, não tóxico e bom formador de fibras (MEDEIROA, 2008). Por esse motivo o mesmo é adicionado a diferentes soluções poliméricas para facilitar o processo de eletrofiação (GUENET, 2008).

Vemos o uso deste polímero como um carreador de polímeros naturais como a quitosana para a eletrofiação (AMIRI *et al.*, 2020, PAKRAVAN *et al.*, 2011). Nanofibras com essa blenda polimérica (AS/PEO) já foram feitas (LU *et al.*, 2006, DOĞAÇ *et al.*, 2017), porém utiliza-se altas porcentagens de PEO como podemos ver na tabela 1.

Tabela 1 – Parâmetros de AS/PEO na literatura

Polímeros	Tensão	Vazão	Concentração	Distância
AS + PEO	15 kV	0,5ml/h	Proporção de 1:1 variando de 1 a 3% (v/v)	20cm

Fonte: Autoria própria (2020).

O estudo teve como objetivo encontrar as condições para produzir as nanofibras, por eletrofiação, de alginato de sódio puro ou com o menor teor possível de PEO.

METODOLOGIA

Na execução do trabalho foi atualizada a bomba de infusão Santronic ST 670 na figura 4, e uma fonte de alta tensão da empresa Faíscas na figura 5, feita sob medida, com tensões que variam de 0 a 30kV. Utilizou-se soluções de AS em água, conforme a tabela 2 que variaram entre 2% e 4% de concentração m/v, as soluções de AS/PEO em água variaram entre 3% e 6% e proporções entre 1:1 e 4:1 (AS:PEO).

Tabela 2 – Parâmetros de AS puro

Polímeros	Tensão	Vazão	Concentração	Distância
AS	15 - 28kV kV	0,3 – 0,4ml/h	2% a 4% (m/v)	15 - 20cm

Fonte: Autoria própria (2020).

Nos parâmetros para eletrofiação foram testadas tensões entre 15 kV e 30 kV, fluxos de injeção da solução polimérica entre 0,3ml/h, e distância de 10cm a 25 cm de distância entre a agulha e o coletor metálico e estático.

Figura 4 – Bomba de injeção automática



Fonte: Autoria própria (2020).

Figura 5 – Fonte de alta tensão



Fonte: Autoria própria (2020).

Os equipamentos acima juntamente com o coletor metálico foram dispostos dentro da câmara de exaustão na posição horizontal, como mostrado na figura 6.

Figura 6 – Disposição dos equipamentos em funcionamento



Fonte: Autoria própria (2020).

As fibras obtidas nos testes foram coletadas em lâminas de vidro com 12s, 30s, 60s, 120s e 300s de exposição para que fossem feitas as microscopias ópticas e verificada a formação de estruturas de fibras que eram as desejadas.

RESULTADOS E DISCUSSÕES

As soluções de alginato de sódio foram submetidas ao processo de eletrofiação, porém verificou-se que não houve a formação de fibras, houve gotejamento com a gota sendo arrastada pelo campo. Quando aumentada a

distância juntamente com a tensão havia formação de spray, porém ainda com gotejamento, quando a gota caía formava-se spray com o que estava na agulha até acabar o líquido ali depositado, em seguida se enchia novamente formava-se outra gota e quando a mesma caía o processo se repetia. Inicialmente utilizou-se os parâmetros descritos na tabela 2.

Foi verificado que não ocorria o processo de eletrofiação, provavelmente pela alta tensão superficial da solução. Os testes foram repetidos nas mesmas condições da tabela 3 porém agora foram feitas em solução de cloreto de sódio (NaCl) 1%, para aumentar a condutividade elétrica da solução apenas de alginato.

Por outro lado, quando as soluções de AS/PEO foram eletrofiadas, verificou-se que houve a formação de fibras. A condição ótima foi apresentada na tabela 4 na qual o processo acontecia de forma contínua. As fibras de AS/PEO obtidas apresentam proporções menores de PEO que as de referência na literatura e obtivemos fibras nas proporções de AS 2% + PEO 1% nas condições expostas na tabela 3.

Tabela 3 – Parâmetros das tentativas de obtenção das fibras AS/PEO

Polímeros	Tensão	Vazão	Concentração	Distância
AS + PEO	15 - 28kV	0,3 – 0,8ml/h	2% a 4% (m/v)	15 - 20cm

Fonte: Autoria própria (2020).

Os parâmetros tidos como ideais para a eletrofiação desta solução estão ilustrados na tabela 4.

Tabela 4 – Parâmetros da obtenção das fibras AS/PEO

Polímeros	Tensão	Vazão	Concentração	Distância
AS + PEO	15 kV	0,7ml/h	3% (m/v)	15cm

Fonte: Autoria própria (2020).

Obteve-se após 7 horas consecutivas de eletrofiação 4,9 ml de solução injetados, nas condições da tabela 4 o material da figura 7.

Figura 7 – Material obtido através da eletrofiação de AS/PEO



Fonte: Autoria própria (2020).

O material obtido tem aparência esbranquiçada, é translúcido, homogêneo e se desprende facilmente da base de papel alumínio quando puxado com pinça, flexível e de fácil manipulação, o material é solúvel em água e higroscópico, e por isso não pode ficar muito tempo exposto a umidade do ar atmosférico. Apesar dos indicativos não se pode afirmar que o material obtido seja formado por nanofibras e não por *beads* por exemplo já que em razão da paralisação das atividades em decorrência da pandemia de COVID-19 não foi possível realizar as microscopias eletrônicas de varredura que confirmariam a morfologia do material.

CONCLUSÃO

Pela experiência prévia, pela forma que o processo ocorreu e pela natureza do material depositado no coletor, tudo nos leva a crer que a obtenção de fibras a partir da eletrofiação da solução com proporção 4:1 AS/PEO em concentração total de 3% foi aparentemente satisfatória. No entanto, em razão da pandemia COVID-19 e da paralisação das atividades na UTFPR, as análises conclusivas, como por exemplo, microscopia eletrônica de varredura e microscopia óptica, não foram realizadas.

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao programa de bolsas da Fundação Araucária e a UTFPR. Agradeço a Prof.^a Dr.^a Cristiane de Abreu Dias e a técnica administrativa Claudiane de Abreu Dias pela valiosa colaboração com este trabalho através do empréstimo de equipamentos utilizados na pesquisa e finalmente agradeço imensamente ao Prof. Dr.^o Antonio Guilherme Basso Pereira pela orientação no projeto.

REFERÊNCIAS

AMIRI, Nafise; AJAMI, Saeed; SHAHROODI, Azadeh; JANNATABADI, Nafise; DARBAN, Shahrzad Amiri; BAZZAZ, Bibi Sedigheh Fazly; PISHAVAR, Elham; KALALINIA, Fatemeh; MOVAFFAGH, Jebrael. Teicoplanin-loaded chitosan-PEO nanofibers for local antibiotic delivery and wound healing. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [S.L.], v. 162, p. 645-656, nov. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2020.06.195>

AVSAR, Gülben; AGIRBASLI, Deniz; AGIRBASLI, Mehmet Ali; GUNDUZ, Oguzhan; ONER, Ebru Toksoy. Levam based fibrous scaffolds electrospun via co-axial and single-needle techniques for tissue engineering applications. **Carbohydrate Polymers**, [s.l.], v. 193, p. 316-325, ago. 2018. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.03.075>

CAREY, FRANCIS A. Química orgânica. 7. ed. Porto Alegre. v.2, AMGH, 2011. 592 pg.

DOĞAÇ, Yasemin İspirli et al. A comparative study for lipase immobilization onto alginate based composite electrospun nanofibers with effective and enhanced

stability. **International Journal Of Biological Macromolecules**, [s.l.], v. 96, p.302-311, mar. 2017. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2016.11.120>

GASHTI, M. Parvinzadeh et al. Nanotechnology-based coating techniques for smart textiles. In: HU, Jinlian (ed.). **Active Coatings for Smart Textiles**: woodhead publishing series in textiles. 3. ed. Amsterdam • Boston • Cambridge • Heidelberg London • New York • Oxford • Paris • San Diego San Francisco • Singapore • Sydney • Tokyo: Elsevier Ltd, 2016. Cap. 11. p. 455-463. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-100263-6.00011-3>. Acesso em: 25 ago. 2020.

GUENET, Jean-Michel. **Poly ethylene oxide. Polymer-Solvent Molecular Compounds**, [S.L.], p. 165-179, 2008. Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-045144-2.X5001-6>

JAIN, Ritu; SHETTY, Saritha; YADAV, Khushwant S.. Unfolding the electrospinning potential of biopolymers for preparation of nanofibers. **Journal Of Drug Delivery Science And Technology**, [S.L.], v. 57, p. 101-604, jun. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101604>. Disponível em: doi.org/10.1016/j.jddst.2020.101604. Acesso em: 04 set. 20

KANG, Zhuang-li; WANG, Teng-teng; LI, Yan-ping; LI, Ke; MA, Han-jun. Effect of sodium alginate on physical-chemical, protein conformation and sensory of low-fat frankfurters. **Meat Science**, [s.l.], v. 162, p. 108043, abr. 2020. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.meatsci.2019.108043>

LONG, Yun-Ze et al. Chapter 2 - Electrospinning: The Setup and Procedure. In: DING, Bing; WANG, Xianfeng; YU, Jianyong (ed.). **Electrospinning: Nanofabrication and Applications**. 3. ed. Shanghai: Elsevier Ltd, 2019. Cap. 2. p. 783-806. Disponível em: <https://doi.org/10.1016/B978-0-323-51270-1.00002-9>. Acesso em: 14 jul. 2020.

LU, Jian-wei et al. Electrospinning of sodium alginate with poly(ethylene oxide). **Polymer**, [s.l.], v. 47, n. 23, p.8026-8031, out. 2006. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2006.09.027>

MEDEIROS, Gabriela Brunosi; CORRADINI, Elisângela; MUNIZ, Edvani Curti. **Preparação e caracterização de nanofibras de zeína/poli(óxido de etileno) por eletrofiação em solução**. 2018. 94 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná - Utfpr, Londrina, 2018. Disponível em: http://repositorio.utfpr.edu.br:8080/jspui/bitstream/1/3539/1/LD_PPGCEM_M_Medeiros%2C%20Gabriela%20Brunosi_2018.pdf

NASROLLAHZADEH, Mahmoud; SAJADI, S. Mohammad; SAJJADI, Mohaddeseh; ISSAABADI, Zahra. Chapter 4 - Applications of Nanotechnology in Daily Life. In: NASROLLAHZADEH, Mahmoud et al (ed.). **An Introduction to Green Nanotechnology**: advanced low-cost separation techniques in interface science. Advanced Low-cost separation techniques in interface science. 28. ed. London: Elsevier Ltd, 2019. Cap. 4. p. 113-143. Disponível em : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-813586-0.00004-3> Acesso em: 01 jun. 2019.

PAKRAVAN, Mehdi; HEUZEY, Marie-Claude; AJJI, Abdellah. A fundamental study of chitosan/PEO electrospinning. **Polymer**, [S.L.], v. 52, n. 21, p. 4813-4824, set. 2011. Elsevier BV. <http://dx.doi.org/10.1016/j.polymer.2011.08.034>