

Caracterização e avaliação do comportamento termorresponsivo de fibras de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas

Characterization and evaluation of thermoresponsive Ecovio®/PNIPAAm electrospun fibers

Liege Aguiar Pascoalino¹, Ricardo Luiz de Souza¹,
Nívia do Nascimento Marques², Priscila Schroeder Curti¹

¹ Universidade Tecnológica Federal do Paraná, UTFPR, Câmpus Londrina, Departamento Acadêmico de Química, Avenida dos Pioneiros, 3131, CEP: 86036-370, Londrina, Paraná, Brasil.

² Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Instituto de Química, Campus Universitário, Lagoa Nova, CEP: 59078-970, Natal, Rio Grande do Norte, Brasil.

e-mail: liegeaguiar@gmail.com, ricardo_luizsouza@yahoo.com.br, niviaux@yahoo.com.br, priscilacurti@utfpr.edu.br

RESUMO

Neste trabalho foram obtidas fibras eletrofiadas de blendas de Ecovio® e de poli(N-isopropilacrilamida) de alta massa molar (Ecovio®/PNIPAAm AMM) e de baixa massa molar (Ecovio®/PNIPAAm BMM). As fibras de blendas de Ecovio®/PNIPAAm AMM foram obtidas a partir de soluções com concentração de 10% e nas proporções mássicas de 100/0, 85/15, 70/30, 50/50 e 0/100. As fibras de Ecovio®/PNIPAAm BMM foram obtidas a partir de soluções de Ecovio® a 20% com adição 1%, 2%, 3% ou 10% de PNIPAAm BMM. As fibras eletrofiadas foram caracterizadas pelas técnicas de microscopia eletrônica de varredura (MEV), espectroscopia de infravermelho com transformada de Fourier usando acessório de reflectância atenuada (FTIR-ATR) e de medidas de molhabilidade das superfícies das fibras em função da temperatura. Verificou-se que a adição de PNIPAAm AMM às soluções das blendas de Ecovio®/PNIPAAm favoreceu a eletrofiabilidade das soluções, pois as fibras obtidas apresentaram morfologia esférica e ausência de contas, principalmente a partir da proporção mássica de PNIPAAm AMM de 30%. Além disso, a presença de PNIPAAm AMM tornou as fibras de Ecovio®/PNIPAAm termossensíveis. Esse resultado foi observado a partir das medidas de ângulo de contato da gota de água em função da temperatura, que mostraram que a molhabilidade dessas fibras aumentou em temperaturas abaixo de 32 °C e, em temperaturas acima de 32 °C, a molhabilidade diminuiu. Isso ocorreu devido à transição hidrofílica-hidrofóbica, característica do PNIPAAm na faixa de 32-35 °C. Por outro lado, não foi verificado o mesmo comportamento para as fibras de Ecovio®/PNIPAAm BMM, as quais tiveram uma melhora na molhabilidade com a adição de PNIPAAm BMM, mas não apresentaram o comportamento de termossensibilidade, provavelmente devido ao menor tamanho das cadeias do PNIPAAm BMM, que não favoreceu a transição hidrofílica-hidrofóbica. Assim, provavelmente apenas as fibras eletrofiadas de Ecovio®/PNIPAAm AMM poderiam vir a apresentar potencial aplicação na área de crescimento/descolamento celular.

Palavras-chave: Ecovio®, PNIPAAm, eletrofição, blendas, fibras.

ABSTRACT

In this work were obtained electrospun fibers from Ecovio® and poly (N-isopropylacrylamide) high molar mass (Ecovio®/PNIPAAm AMM) and low molar mass (Ecovio®/PNIPAAm BMM) blends. Ecovio®/PNIPAAm AMM blend fibers were obtained from solutions with a concentration of 10% and in the mass ratios of 100/0, 85/15, 70/30, 50/50 and 0/100. Ecovio®/PNIPAAm BMM fibers were obtained from 20% Ecovio® solutions with 1%, 2%, 3% or 10% addition of PNIPAAm BMM. The electrospun fibers were characterized by scanning electron microscopy (SEM), Fourier transform infrared spectroscopy using attenuated reflectance enhancement (FTIR-ATR) and fiber surface wettability measurements. The addition of PNIPAAm AMM to the solutions of Ecovio®/PNIPAAm blends favored the electrospinning of the solutions, since the fibers obtained showed spherical morphology and absence of beads, mainly from the 30% mass ratio of PNIPAAm AMM. In addition, the presence of PNIPAAm AMM made Ecovio®/PNIPAAm fibers thermosensitive. This result was observed

from water drop contact angle measurements as a function of temperature, which showed that the wettability of these fibers increased at temperatures below 32 °C and at temperatures above 32 °C decreased. This was due to the hydrophilic-hydrophobic transition characteristic of PNIPAAm in the 32-35 °C range. On the other hand, the same behavior was not observed for the Ecovio®/PNIPAAm BMM fibers, which had an improvement in wettability with the addition of PNIPAAm BMM, but did not exhibit the thermosensitivity behavior, probably due to the smaller size of the PNIPAAm BMM chains, which did not favor the hydrophilic-hydrophobic transition. Thus, it is likely that only the electrospun Ecovio®/PNIPAAm AMM fibers could have potential application in the area of cell growth/detachment.

Keywords: Ecovio®, PNIPAAm, electrospinning, blends, fibers.

1. INTRODUÇÃO

A obtenção de diferentes tipos de blendas poliméricas tem como objetivo 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.

As blendas poliméricas podem ser processadas por diversas técnicas, dentre elas a eletrofiação, na qual se obtém malhas de fibras em escala micro e nanométrica. Essa técnica pode ser considerada de execução relativamente simples, apresentando baixo custo e versatilidade [2]. Em um processo típico de eletrofiação se aplica um campo elétrico de alta voltagem e baixa amperagem entre uma placa coletora e a agulha do aparato, instalado transversalmente a certa distância da placa coletora. Uma fonte de alimentação de alta tensão gera uma diferença de potencial entre a ponta da agulha e um coletor de fibra devidamente aterrado, ou seja, a gota pendente da solução de polímero na agulha fica positivamente eletrificada e as forças eletrostáticas repulsivas superam a tensão superficial, formando um jato carregado de fluido a ser ejetado. As cargas positivas presentes no jato de polímero levam ao “espalhamento” ou divisão do jato em filamentos mais finos, que são depositados na placa coletora após a evaporação do solvente [3]. Malhas fibrilicas são materiais com potencial uso na engenharia de tecidos, como por exemplo em enxertos vasculares [2], além de serem aplicadas em reforço de compósitos [4, 5] e fabricação de dispositivos microeletrônicos [6, 7], dentre outros.

A partir do ajuste adequado dos parâmetros experimentais, é possível produzir fibras com morfologias e propriedades específicas. Diversos tipos de polímeros, tanto naturais [8-10] como sintéticos [11, 12], podem ser submetidos à eletrofiação com diferentes condições experimentais para obter materiais com fibras distribuídas de forma aleatória que apresentam propriedades específicas para aplicação em diversas áreas, como na engenharia de tecidos [13, 14], área biomédica [15, 16], liberação controlada de fármacos [10, 17-19], curativos [20], dentre outros.

Os materiais nanofibrosos são caracterizados por possuírem áreas de superfície específicas muito altas e, por esse motivo, podem ser aplicados no que é chamado de separação seletiva [21]. Além disso, os materiais nanofibrosos também podem ser aplicados em curativos funcionais que são capazes de liberar agentes antimicrobianos e/ou fornecer agentes de regeneração tecidual e, portanto, capazes de acelerar a cicatrização de feridas devido à sua elevada porosidade, flexibilidade, ultra maciez, e alta razão área superficial-volume [3]. Uma outra possível aplicação das malhas fibrilicas é na formação de substratos de engenharia de tecidos que imitam a complexa estrutura morfológica da matriz extracelular (MEC) [22-30]. Dessa forma, as nanofibras fabricadas a partir de eletrofiação são uma das plataformas mais amplamente investigadas para regeneração de tecidos [31-33].

O copolímero de nome comercial Ecovio®, produzido pela BASF, é constituído tanto dos monômeros presentes no poli(butileno adipato co-tereftalato), PBAT, um polímero também produzido pela BASF, quanto do poli(ácido láctico) ou polilactato, PLA, ambos polímeros biodegradáveis. A presença de uma porcentagem de PLA no Ecovio® melhora a sua resistência mecânica; ao mesmo tempo, a presença de PBAT eleva módulo de elasticidade do Ecovio®, quando comparado ao PLA puro [34], além disso o Ecovio® é hidrofóbico e biodegradável [35], podendo ser aplicado em sacolas plásticas, embalagens de revistas e tubetes para reflorestamentos, dentre outros.

Em geral, o potencial do uso de matrizes poliméricas nos campos de engenharia de tecidos e de curativos pode ser melhorado ao ser avaliada a hidrofobicidade da fibra de eletrofiação. De acordo com Wang *et al.* [36], superfícies muito hidrofóbicas inibem a adesão e proliferação celular; assim, há limitações para o uso de polímeros hidrofóbicos na área biomédica e, desta forma, é importante avaliar e controlar o comportamento hidrofóbico/hidrofílico das fibras eletrofiadas.

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 [37, 38]. Abaixo da LCST o PNIPAAm é solúvel em meio aquoso e, dessa forma, acima da LCST, o polímero é insolúvel em um meio aquoso [12, 39-41]. Esta transição hidrofílica-hidrofóbica é reversível. Como a LCST do PNIPAAm ocorre próximo à temperatura do corpo humano, esse polímero tem sido extensivamente estudado para uso em liberação controlada, crescimento/descolamento celular [12, 17, 42], dentre outras áreas, por apresentar boa adesão celular a temperaturas acima da sua LCST; similarmente,

esta adesão fica mais fraca espontaneamente abaixo da sua LCST. No entanto, esse polímero é quebradiço, apresentando propriedades mecânicas fracas [41, 43].

Estudos acerca da eletrofição de blendas de Ecovio®/PNIPAAm, realizados anteriormente [44, 45], mostraram que as fibras de Ecovio®/PNIPAAm de alta massa molar eletrofiadas apresentaram morfologia esférica, devido à presença de PNIPAAm e também apresentaram a transição hidrofílica-hidrofóbica característica desse polímero, 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 trabalho foi realizar um estudo acerca da eletrofição de blendas de Ecovio®/PNIPAAm de alta massa molar e de Ecovio®/PNIPAAm de baixa massa molar, a fim de comparar os resultados de morfologia e de molhabilidade obtidos.

2. MATERIAIS E MÉTODOS

2.1 Materiais

O PNIPAAm de baixa massa molar (PNIPAAm BMM) e o PNIPAAm de alta massa molar (PNIPAAm AMM) foram sintetizados a partir do monômero NIPAAm 97% (Sigma-Aldrich). Os métodos de síntese para obtenção tanto do PNIPAAm BMM (M_v 1 kg/mol) quanto do PNIPAAm AMM (M_v 87 kg/mol) foram descritos em artigos prévios [41, 43]. Além disso, foram utilizados o Ecovio®, obtido da BASF, clorofórmio (CHCl_3) (ALPHATEC) e N,N -dimetilformamida (DMF) (F.MAIA). Para a preparação das soluções foi utilizado um Agitador Magnético com Aquecimento, modelo 752 da FISATOM. Para a eletrofição foi utilizado um aparato composto por uma fonte de alta tensão (máximo de 30 kV), uma bomba injetora modelo SP100 da WPI, uma seringa de plástico e uma placa coletora devidamente aterrada e posicionada horizontalmente à seringa.

2.2 Preparo das soluções poliméricas

As soluções poliméricas de Ecovio® puro, assim como da mistura de Ecovio®/PNIPAAm, foram preparadas usando uma mistura de dois solventes na proporção volumétrica de CHCl_3 /DMF 85/15 (V/V) [17]. Para o preparo das soluções de Ecovio® puro, inicialmente, o esse polímero foi solubilizado em CHCl_3 , na temperatura de 25°C, sob agitação constante. Após a completa solubilização, o DMF foi adicionado, mantendo-se sob agitação constante por mais 25 minutos. As soluções de Ecovio® puro que apresentaram maior tendência à formação de fibras durante a eletrofição foram utilizadas para preparar as misturas desse copolímero com o PNIPAAm. Para o preparo das soluções das blendas de Ecovio®/PNIPAAm, primeiramente o Ecovio® foi solubilizado em CHCl_3 e, em seguida, o PNIPAAm foi adicionado e após a nova solubilização, o DMF foi adicionado e a solução foi agitada por 25 min. Para as soluções que continham a mistura de Ecovio®/PNIPAAm AMM, foram preparadas soluções a 10% de Ecovio®/PNIPAAm AMM, nas seguintes proporções mássicas: 100/0, 85/15, 70/30, 50/50 e 0/100. As soluções de Ecovio® com o PNIPAAm BMM foram obtidas da seguinte forma: inicialmente preparou-se uma solução de Ecovio® a 20%; a essa solução foram adicionadas porcentagens do PNIPAAm BMM entre 1% e 10% em relação à massa total do Ecovio®. Na Tabela 1 são apresentadas as informações relativas às concentrações usadas no preparo das soluções de Ecovio® puro e as concentrações e proporções mássicas usadas no preparo das soluções das blendas de Ecovio®/PNIPAAm AMM e de Ecovio®/PNIPAAm BMM.

2.3 Eletrofição

A solução polimérica foi introduzida em uma seringa acoplada ao equipamento de eletrofição, sendo eletrofiada por aproximadamente 3 horas, 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, além de um aterramento para descarregar correntes em excesso. Os parâmetros experimentais avaliados durante os testes de eletrofição são apresentados na Tabela 1.

2.4 Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

As fibras eletrofiadas foram caracterizadas por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas em um equipamento marca FEI, modelo Quanta 200, presente no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, LMEM, da Universidade Estadual de Londrina (UEL). As amostras foram previamente recobertas com uma fina camada de

ouro e as micrografias foram obtidas usando a potência do feixe de elétrons de 8 kV. A temperatura foi mantida constante em 22 °C. Foi realizada a análise morfológica das imagens de micrografias de MEV. As medidas dos diâmetros médios das fibras foram obtidas utilizando o software *ImageJ*, no qual foram avaliadas e medidas cerca de quinze fibras em cada imagem. Em cada uma dessas fibras, foram realizadas quatro medições de diâmetro.

Tabela 1: Parâmetros para eletrofiação das soluções poliméricas.

AMOSTRA	CONCENTRAÇÃO (%)	TENSÃO (kV)	DISTÂNCIA (cm)	FLUXO (mL/h)	DIÂMETRO MÉDIO (nm)	DESVIO PADRÃO (nm)	DEFEITOS
Ecovio® puro (1)	10	15	15	0,5	---	---	---
Ecovio® puro (2)	10	10	15	1,0	---	---	---
Ecovio® puro (3)	10	15	15	1,0	---	---	---
Ecovio® puro (4)	10	20	15	1,0	---	---	---
Ecovio® puro (5)	10	15	25	1,0	---	---	---
Ecovio® puro (6)	20	20	25	1,0	380,4	± 114,9	82
Ecovio® puro (7)	20	10	15	1,0	513,6	± 261,8	39
Ecovio® puro (8)	20	15	15	1,0	460,8	± 170,1	23
Ecovio® puro (9)	20	20	15	1,0	429,9	± 266,0	38
Ecovio® puro (10)	20	15	25	1,0	404,9	± 152,1	20
Ecovio® puro (11)	20	20	25	1,0	501,7	± 146,7	23
Ecovio®/PNIPAAm AMM 85/15	10	15	25	1,0	276,6	± 097,6	74
Ecovio®/PNIPAAm AMM 70/30	10	15	25	1,0	1691,7	± 328,9	0
Ecovio®/PNIPAAm AMM 50/50	10	15	25	1,0	1429,8	± 314,0	0
Ecovio®/PNIPAAm AMM 0/100	10	15	25	1,0	1379,3	± 203,9	0
Ecovio®/PNIPAAm BMM 1%	20	20	25	1,0	277,9	±17,1	118
Ecovio®/PNIPAAm BMM 2%	20	20	25	1,0	---	---	92
Ecovio®/PNIPAAm BMM 3%	20	20	25	1,0	297,7	±61,9	65
Ecovio®/PNIPAAm BMM 10%	20	20	25	1,0	---	---	48

2.5 Espectroscopia infravermelha com transformada de Fourier usando o acessório de reflectância total atenuada (FTIR-ATR)

A análise estrutural das fibras de Ecovio®/PNIPAAm foi realizada após a obtenção dos espectros de FTIR-ATR usando um espectrômetro Perkin-Elmer Spectrum Two com acessório UATR, presente no laboratório do Departamento Acadêmico de Química da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – Campus Londrina. Os espectros foram obtidos em modo de transmitância, na faixa de número de onda de 4000 a 450 cm⁻¹, com resolução de 4 cm⁻¹ e pressão (força gauge) de 60.

2.6 Medidas de Ângulo de Contato

As medidas de ângulo de contato da gota de água sobre a fibra eletrofiada foram obtidas usando um aparato experimental previamente descrito por esse grupo [23]. Nesse aparato uma gota de 5µL de água milli-q foi depositada sobre a superfície da manta fibrilica, sendo que a imagem da gota foi captada por um microscópio óptico digital conectado a um computador. A manta fibrilica foi colocada sobre um suporte metálico ligado a um banho ultratermostático, cuja temperatura do suporte metálico foi controlada usando um termopar tipo peltier. Esses experimentos foram realizados nas temperaturas entre 20

°C e 50°C, com intervalos de 5 °C, sendo obtidas seis medições em cada temperatura. A medida do ângulo de contato foi realizada utilizando o software *ImageJ*. Foram obtidas as médias dos ângulos de contato medidas em cada temperatura.

3.RESULTADOS E DISCUSSÕES

3.1 Análise Morfológica - MEV

Na Figura 1 são apresentadas as micrografias de MEV das fibras eletrofiadas de Ecovio® puro, cuja solução foi preparada na concentração de 10%, alterando as outras variáveis (voltagem, fluxo da solução e distância de trabalho) (Tabela 1). Nessas condições, foi verificado que não houve a formação de fibras. Ao contrário, foi observada apenas a formação de aglomerados coalescidos, alguns com orifícios, apresentando um formato relativamente anelado. Isso significa que a concentração de 10% de Ecovio® não foi suficiente para que a solução apresentasse viscosidade suficiente para formar fibras contínuas ao longo do processo. Tal comportamento pode estar relacionado ao baixo emaranhamento da solução polimérica nessa concentração.

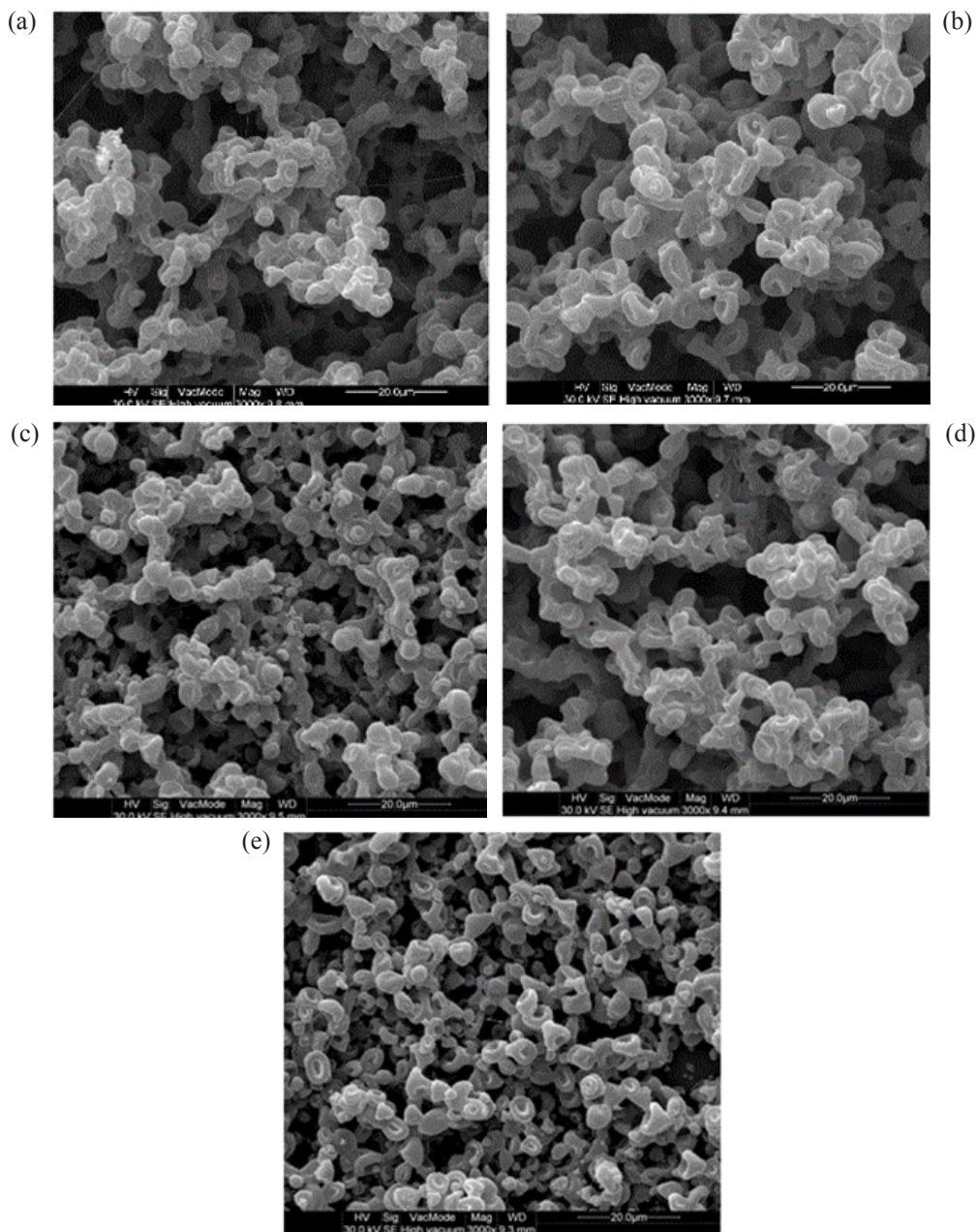
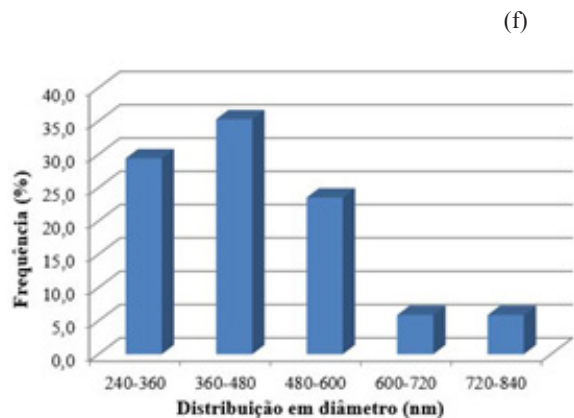
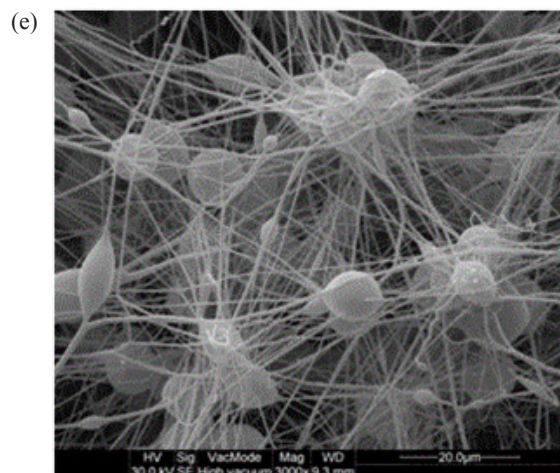
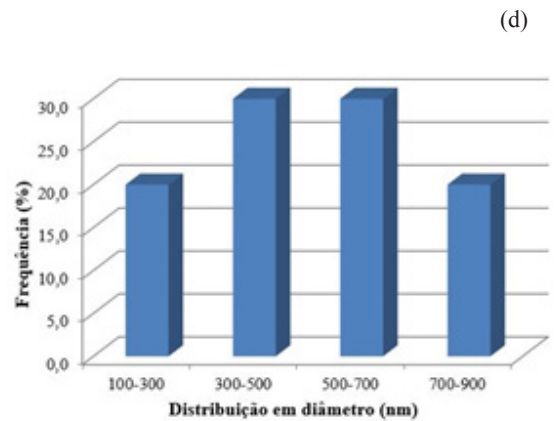
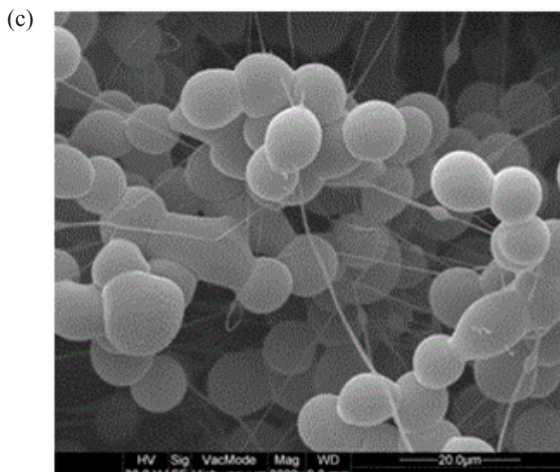
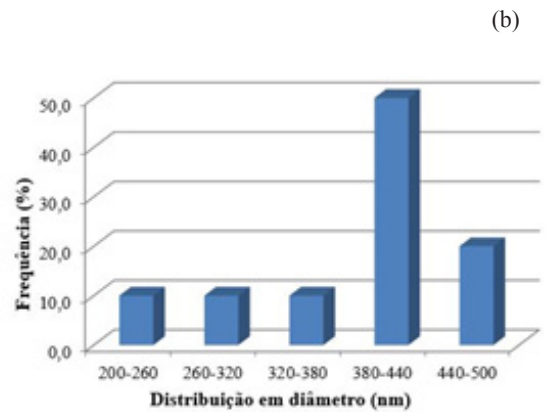
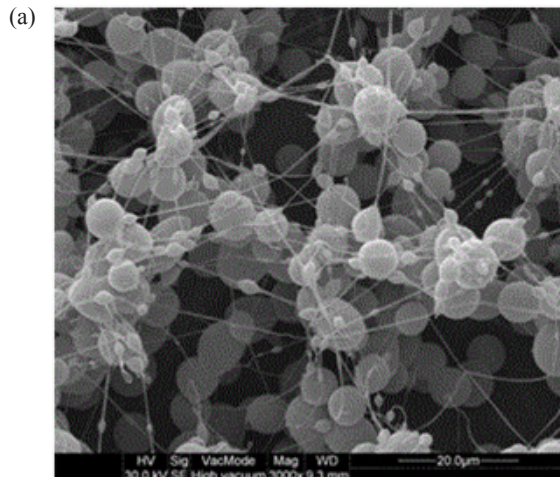


Figura 1: Amostras de Ecovio® preparadas na concentração de 10% e eletrofiadas em diferentes condições de tensão, distância e fluxo (a) Ecovio® puro (1); (b) Ecovio® puro (2); (c) Ecovio® puro (3); (d) Ecovio® puro (4); (e) Ecovio® puro (5).

Na Figura 2 são apresentadas as imagens de micrografias de MEV das fibras de Ecovio® eletrofiadas a partir das soluções com concentração a 20% e seus respectivos histogramas que representam a distribuição de diâmetro médio. Ao aumentar a concentração da solução de Ecovio® para 20% (a partir da amostra 6 – Tabela 1), pôde-se observar que a morfologia do polímero eletrofiado foi alterada. Nessas circunstâncias, ocorreu uma tendência à formação de algumas fibras, porém com a presença de muitas contas. Mantendo os parâmetros de concentração de Ecovio® e distância entre a ponta da agulha fixas entre os experimentos 7 a 9 (20% e 15 cm), foi constatado que o aumento da tensão de 10 kV para 15 ou 20 kV aumentou a quantidade de fibras formadas durante o processo de eletrofiação e aparentemente diminuiu o número de contas. As amostras de Ecovio® eletrofiadas na concentração 20% que apresentaram melhores resultados foram as 10 e 11 (Figuras 2e e 2f), nas quais a distância de trabalho foi fixada em 25 cm e a tensão variou entre 15 e 20 kV, respectivamente. Dessa forma, inicialmente optou-se por realizar os experimentos de eletrofiação das soluções de blendas de Ecovio®/PNI-PAAm AMM utilizando os seguintes parâmetros de eletrofiação: tensão de 15 kV, distância de trabalho de 25 cm e fluxo da solução de 1,0 mL/h.



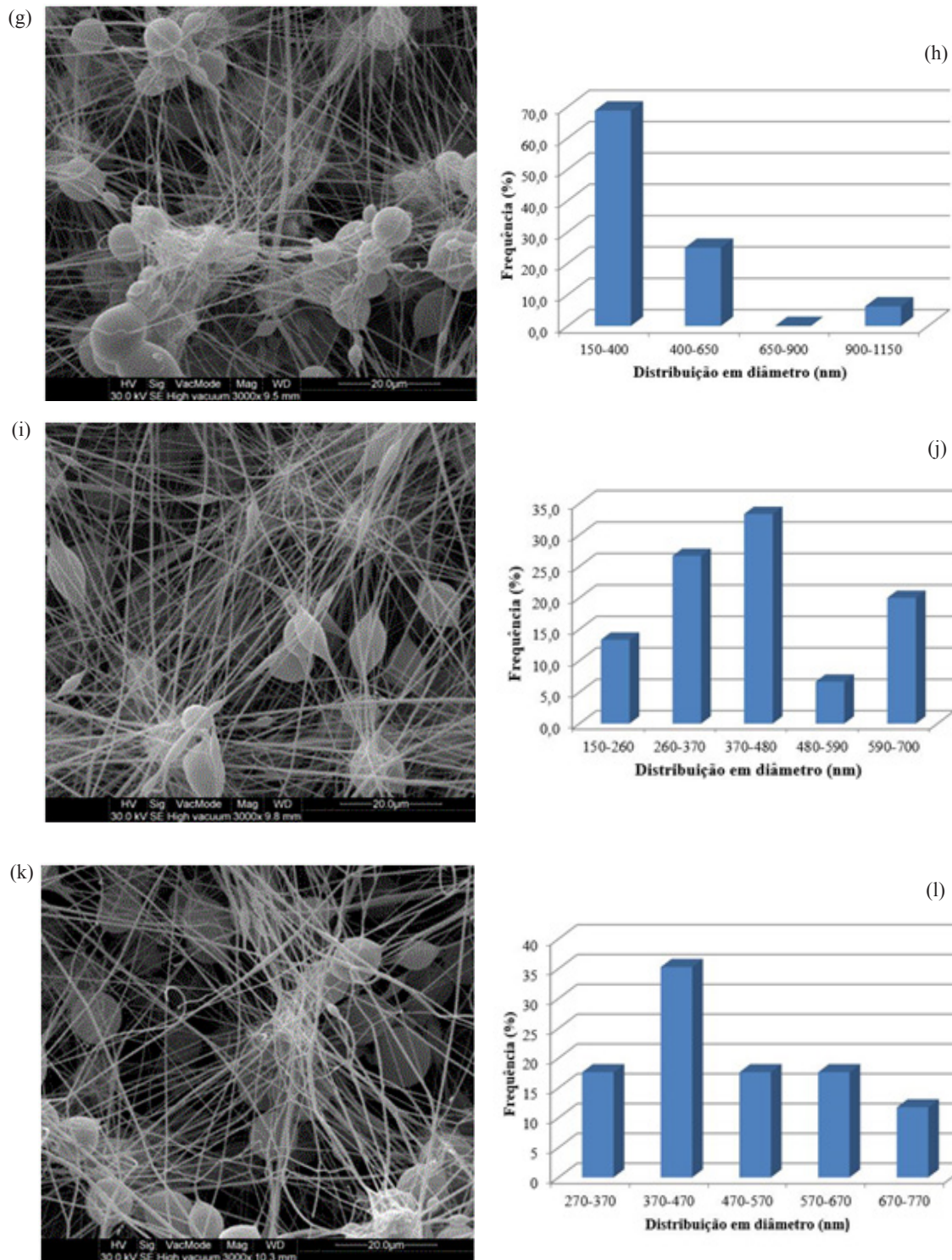
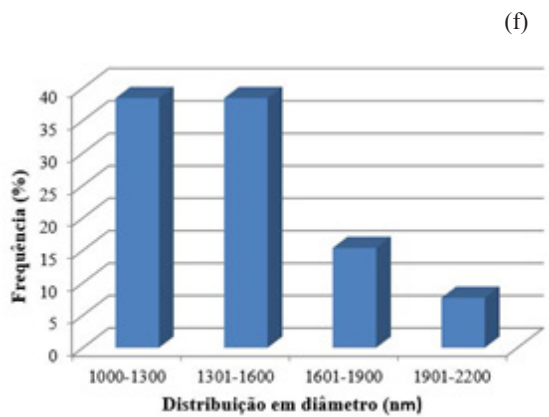
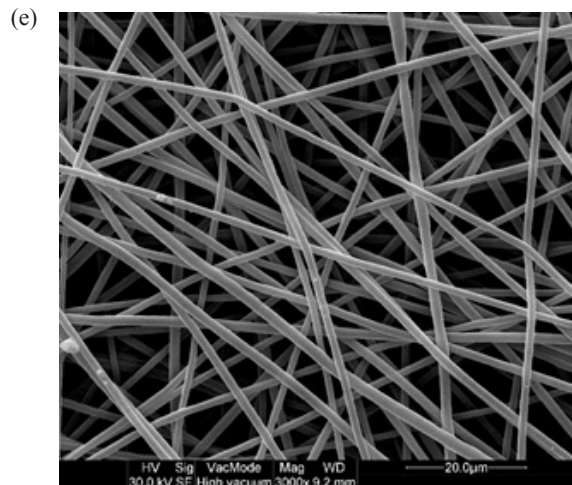
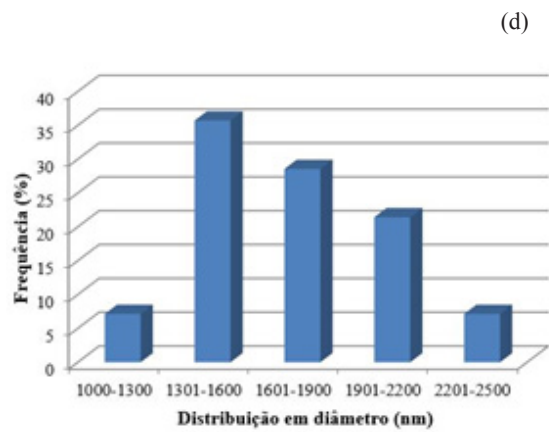
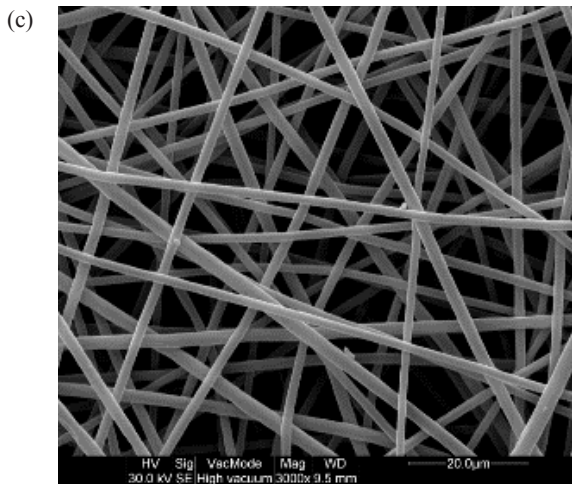
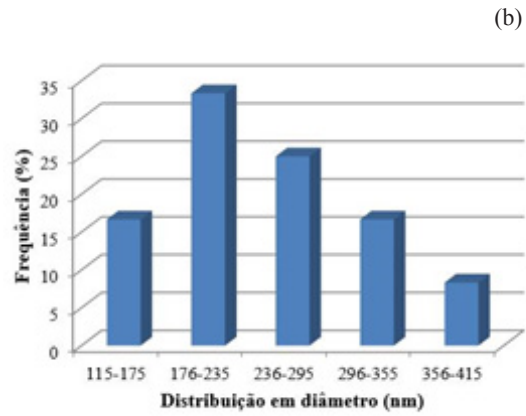
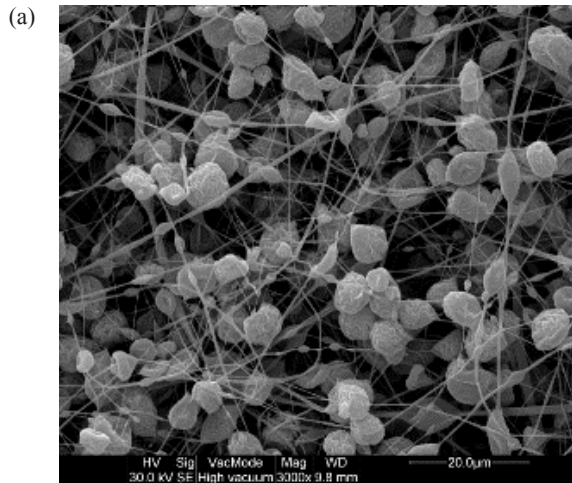


Figura 2: Amostras de Ecovio® preparadas na concentração de 20% e eletrofiadas em diferentes condições de tensão, distância e fluxo e seus respectivos histogramas (a) e (b) Ecovio puro (6); (c) e (d) Ecovio® puro (7); (e) e (f) Ecovio® puro (8); (g) e (h) Ecovio® puro (9); (i) e (j) Ecovio puro (10); (k) e (l) Ecovio® puro (11).

Na Figura 3 são apresentadas as imagens de micrografias de MEV das blendas eletrofiadas de Ecovio®/PNIPAAm AMM, em proporções mássicas previamente estabelecidas e os histogramas com distribuição de diâmetro médio (Tabela 1). Nesses experimentos, a concentração da solução foi mantida em 10%. Pode ser verificado que a adição de PNIPAAm AMM nas soluções de Ecovio® modificou consideravelmente a morfologia das mantas fibrilicas eletrofiadas. Pode ser observado que a partir da adição de 30% em massa de PNIPAAm AMM na mistura, houve uma diminuição expressiva do número de contas e até mesmo o seu desaparecimento. Além disso, observou um aumento significativo no diâmetro das fibras, da faixa nanométrica para a micrométrica, como pode ser observado nos resultados apresentados na Tabela 1.

Com base nos resultados apresentados, pode-se dizer que existiu um aumento significativo no diâmetro médio das fibras de blendas eletrofiadas de Ecovio®/PNIPAAm AMM, com diferentes proporções de PNIPAAm. No entanto, não foi verificada uma proporcionalidade entre o aumento da quantidade de PNIPAAm presente na blanda eletrofiada e o aumento do diâmetro. Provavelmente, o aumento do diâmetro das fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM eletrofiadas está relacionado ao aumento da viscosidade da solução polimérica eletrofiada, principalmente a partir proporção Ecovio®/PNIPAAm 70/30.



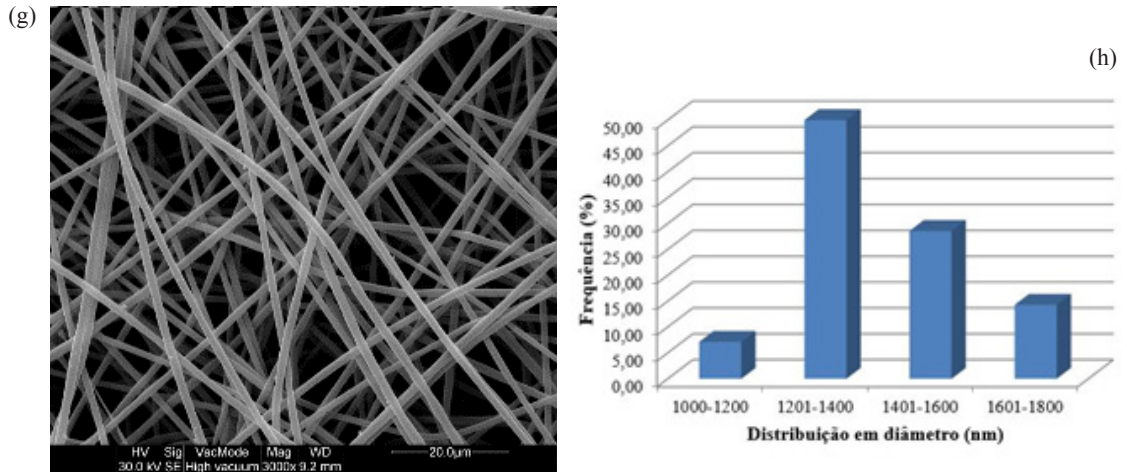
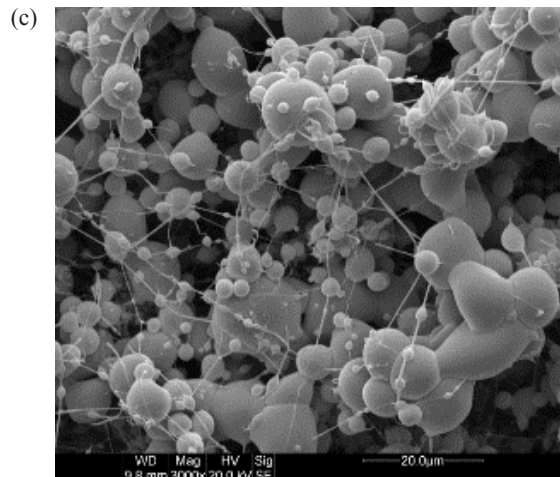
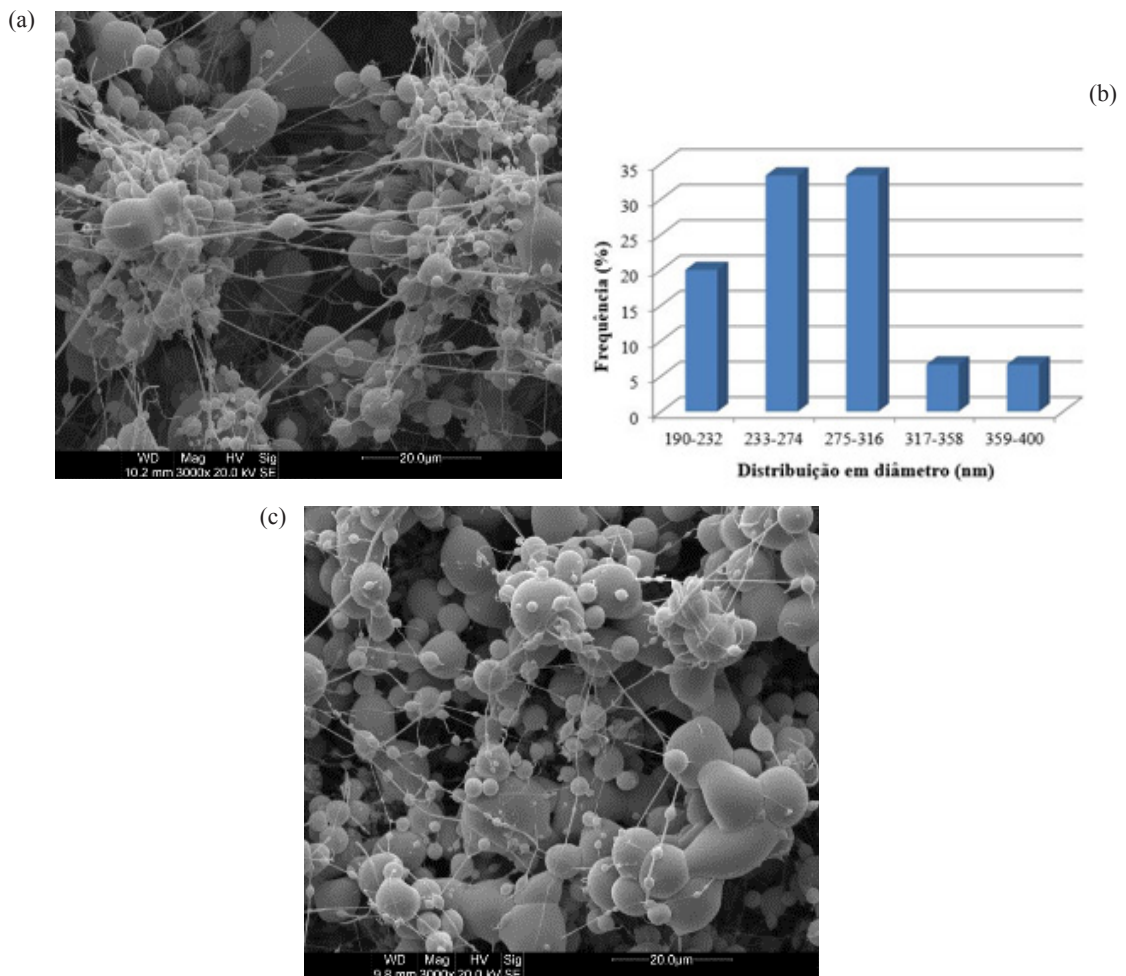


Figura 3: Micrografias de MEV de fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM eletrofiadas e seus respectivos histogramas (a) e (b) Ecovio®/PNIPAAm AMM 85/15; (c) e (d) Ecovio®/PNIPAAm AMM 70/30; (e) e (f) Ecovio®/PNIPAAm AMM 50/50; (g) e (h) Ecovio®/PNIPAAm AMM 0/100.

Na Figura 4 são apresentadas as imagens de micrografias de MEV das blendas eletrofiadas de Ecovio®/PNIPAAm BMM e os histogramas das amostras que apresentaram tendência à formação de fibras. Devido ao uso de PNIPAAm BMM, as soluções de Ecovio® foram preparadas na concentração de 20%. Foi observado que a adição de diferentes percentagens de PNIPAAm BMM às soluções de Ecovio® modificou a morfologia das mantas fibrilicas eletrofiadas, ou seja, a partir da adição de percentagens de PNIPAAm BMM de 3% e de 10% na solução de Ecovio®, foi constatado uma tendência à formação de fibras durante o processo de eletrofiação, além de uma diminuição do número de contas.



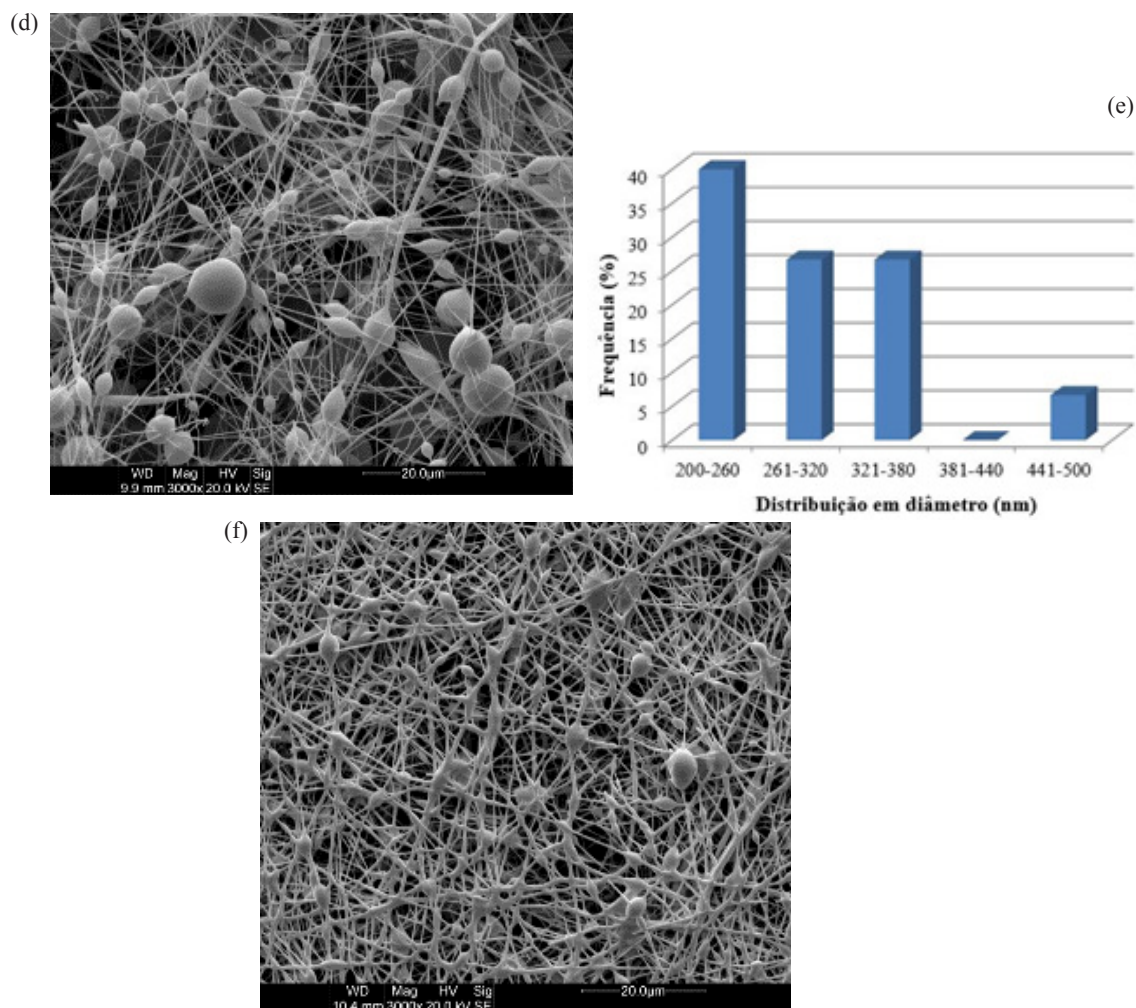


Figura 4: Micrografias de MEV de fibras de Ecovio®/PNIPAAm de baixa massa molar eletrofiadas e os respectivos histogramas (a) e (b) Ecovio®/PNIPAAm BMM 1%; (c) Ecovio®/PNIPAAm BMM 2%; (d) e (e) Ecovio®/PNIPAAm BMM 3%; (f) Ecovio®/PNIPAAm BMM 10%.

Observou-se que ao adicionar o PNIPAAm AMM ou o PNIPAAm BMM, em determinadas proporções, nas soluções de Ecovio®, ocorreram mudanças na morfologia de ambas mantas fibrilicas eletrofiadas, causando um aumento na tendência de formação de fibras durante o processo de eletrofiação e uma diminuição do número de contas. No entanto, ao comparar os resultados foi notado que as mudanças morfológicas observadas para as fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM foram muito mais relevantes comparadas das às misturas de Ecovio®/PNIPAAm BMM, pois as fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM praticamente não apresentam contas, isto é, pontos de fragilidade, e por isso apresentaram melhores resultados.

3.2 Análise Estrutural – FTIR-ATR

Na Figura 5 são apresentados os espectros de FTIR-ATR das fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM (Figura 5a) e de Ecovio®/PNIPAAm BMM (Figura 5b). Para as fibras de Ecovio® puro, pode-se observar bandas de absorção referentes à fração de PBAT e de PLA presente em sua estrutura. Para o PBAT: 2956 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo CH_2 ; 2926 cm^{-1} referente ao estiramento simétrico do grupo CH ; 1712 cm^{-1} referente ao grupo C=O do éster; 1505 cm^{-1} e 876 cm^{-1} , referentes ao estiramento e à flexão do grupo C-H do anel benzênico, respectivamente; 1410 cm^{-1} referente à flexão do grupo CH_2 ; 1128 cm^{-1} referente ao estiramento do grupo C-O do éter; 1103/1121 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo C-O-C do éter e em 727 cm^{-1} referente à flexão do grupo C-H do anel benzênico [46]. Para o PLA: 2993/2947 cm^{-1} , bandas referentes ao estiramento assimétrico e simétrico do grupo CH_3 , respectivamente; 1755 cm^{-1} , banda característica do estiramento do grupo C=O ; 1455 cm^{-1} , banda referente à flexão do grupo CH_3 ; 1181/1048 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo C-O-C [47].

As seguintes bandas podem ser observadas no espectro de FTIR-ATR do PNIPAAm: uma banda de absorção em 3286 cm^{-1} relacionada ao estiramento do grupo N-H ; em 2926 cm^{-1} , devido ao estiramento simétrico do grupo C-H ; uma banda relativamente larga em 1642 cm^{-1} e 1540 cm^{-1} , característica do estiramento do grupo C=O e deformação N-H do

grupo amida respectivamente e duas pequenas bandas de absorção em 1386 e 1366 cm^{-1} , referentes ao estiramento do grupo CH_3 do isopropil do PNIPAAm [48].

A análise de ambos os espectros de FTIR-ATR, apresentados nas Figuras 5a e 5b, indica que não houve deslocamento das bandas de absorção dos grupos químicos tanto do Ecovio®, quanto do PNIPAAm, indicando que provavelmente não houve a formação de interações intermoleculares atrativas fortes, tipo ligação de hidrogênio, entre esses dois polímeros, quando misturados para a realização dos experimentos de eletrofição.

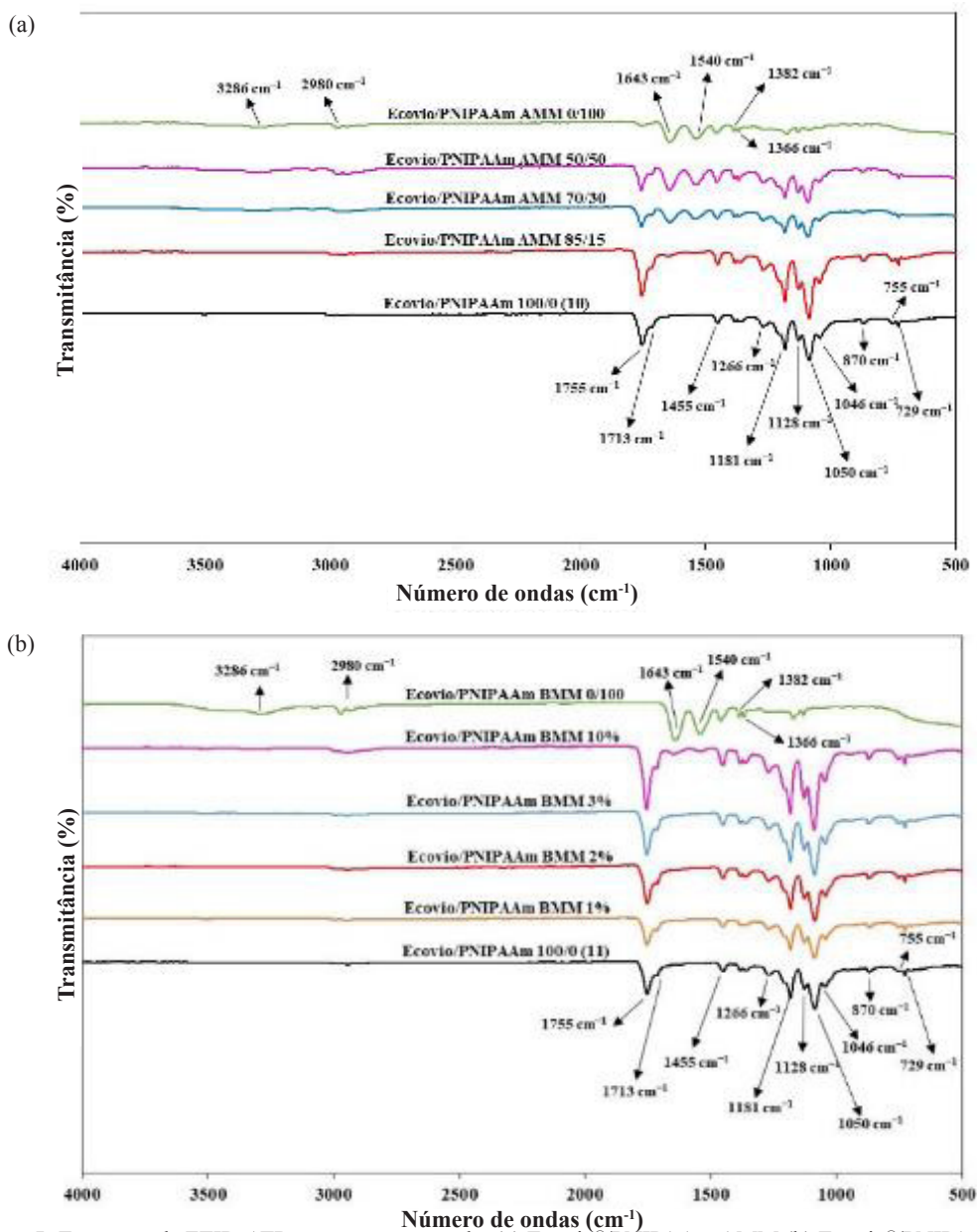


Figura 5: Espectros de FTIR-ATR para as amostras de: (a) Ecovio®/PNIPAAm AMM (b) Ecovio®/PNIPAAm BMM.

3.3 Análise de Molhabilidade em função da temperatura – medidas de ângulo de contato

As medidas de ângulo de contato em função da temperatura obtidas para as amostras de Ecovio®/PNIPAAm AMM e de Ecovio®/PNIPAAm BMM são apresentados na Figura 6a e 6b, respectivamente. No caso das fibras de Ecovio®/PNIPAAm AMM foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica característica do PNIPAAm em função da temperatura, devido ao uso exclusivo de PNIPAAm de alta massa molar (Figura 6a). Abaixo de 30-32 °C, ocorreu o molhamento dessas fibras em praticamente todas as proporções mássicas de PNIPAAm AMM avaliadas, indicando o seu comportamento hidrofílico. Acima de 30-32 °C, as fibras das blendas de Ecovio®/PNIPAAm AMM passaram a apresentar comportamento hidrofóbico (valores de ângulos de contato acima de 90°), devido à mudança conformacional das cadeias poliméricas do

PNIPAAm, acarretando em uma menor molhabilidade.

No caso das fibras Ecovio®/PNIPAAm BMM (Figura 6b), 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. As fibras de Ecovio®/PNIPAAm BMM, contendo 1% de PNIPAAm BMM (Ecovio®/PNIPAAm BMM 1%) não apresentaram nenhuma mudança de molhabilidade, comparado à amostra de Ecovio® puro (Ecovio® puro (11)). No entanto, a partir da adição de 2% de PNIPAAm BMM, ocorreu um aumento significativo da molhabilidade da superfície das fibras em contato com a água, quando comparado à amostra de Ecovio® puro. No entanto, não foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica das fibras de Ecovio®/PNIPAAm BMM, contendo diferentes porcentagens de PNIPAAm BMM, provavelmente devido ao fato da baixa massa molar desse polímero estar relacionado a um menor tamanho das cadeias poliméricas, dificultando a mudança conformacional na faixa de LCST desse polímero (32-35 °C).

Tais resultados indicam que para as fibras Ecovio®/PNIPAAm AMM houve uma mudança conformacional das cadeias poliméricas do PNIPAAm de alta massa molar presentes na superfície das fibras das blendas eletrofiadas, induzida pela variação da temperatura do substrato, mostrando que a presença de PNIPAAm de alta massa molar nas blendas eletrofiadas as tornaram termosensíveis [45, 49]. Enquanto que para as fibras Ecovio®/PNIPAAm BMM não ocorreram alterações de comportamento hidrofílico-hidrofóbico nessa faixa de temperatura.

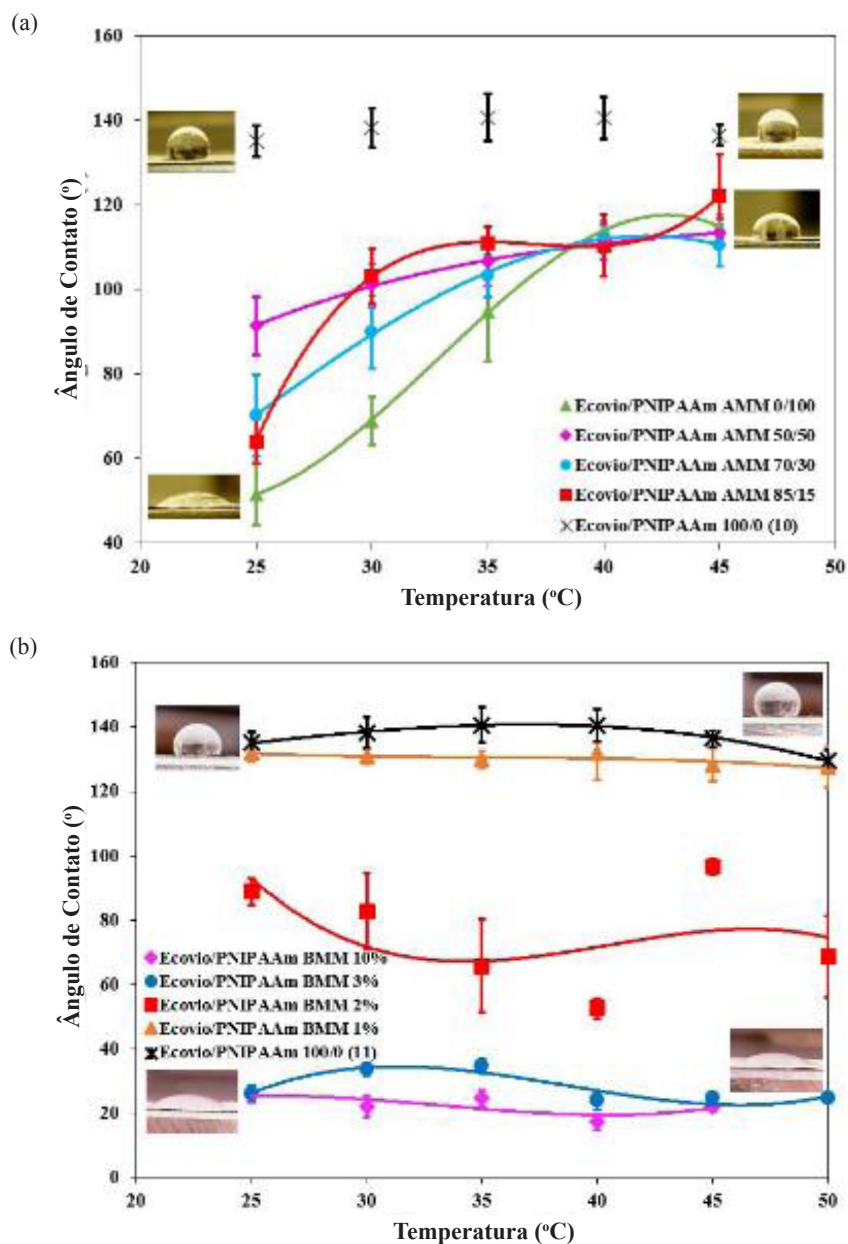


Figura 6: Medidas de ângulo de contato para as amostras de: (a) Ecovio®/PNIPAAm de alta massa molar. (b) Ecovio®/PNIPAAm de baixa massa molar.

4. CONCLUSÕES

Nesse trabalho foi possível avaliar os parâmetros de eletrofição para tentar obter fibras de Ecovio® puro. Verificou-se que, nas condições experimentais utilizadas, o parâmetro que mais influenciou no aumento à tendência de formação de fibras de Ecovio® puro foi a tensão aplicada. No entanto, não foi possível eliminar totalmente as contas. Verificou-se que o uso de PNIPAAm de alta massa molar (PNIPAAm AMM) favoreceu a melhora na eletrofiabilidade das blendas de Ecovio®/PNIPAAm AMM em função do aumento da proporção mássica desse último polímero, enquanto que a utilização do PNIPAAm de baixa massa molar (PNIPAAm BMM) não resultou em fibras com as mesmas características. A análise dos espectros de FTIR-ATR das fibras de Ecovio® contendo diferentes porcentagens de PNIPAAm BMM e de PNIPAAm AMM indicou que não houve a formação de interações intermoleculares entre os polímeros após o processo de eletrofição. Para as fibras de Ecovio® contendo porcentagens de PNIPAAm BMM a partir de 2%, observou-se mudança na molhabilidade da superfície das fibras em função da porcentagem desse polímero. No entanto, não foi possível observar a transição hidrofílica-hidrofóbica dessas fibras, ou seja, não houve uma mudança conformacional, provavelmente devido a um menor tamanho das cadeias poliméricas do PNIPAAm BMM. A utilização do PNIPAAm AMM nas blendas de Ecovio®/PNIPAAm favoreceu alterações significativas na molhabilidade das fibras eletrofiadas acima e abaixo da LCST do PNIPAAm, indicando o molhamento das fibras abaixo de 32-35 °C e não molhamento das fibras acima dessa faixa de temperatura, principalmente a partir da porcentagem em massa de 30% na blenda.

5. AGRADECIMENTOS

O presente trabalho foi realizado com apoio da Fundação Araucária FA – Paraná/Brasil. Os autores agradecem à BASF pela doação do PBAT e do Ecovio®. 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.

6. BIBLIOGRAFIA

- [1] COSTA, R.G.F., OLIVEIRA, J.E., PAULA, G.F., *et al.*, “Eletrofição de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação Teórica”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, v.22, n.2, pp. 170-177, 2012
- [2] JIANG, T., CARBONE, E.J., LO, K.W.-H., *et al.*, “Electrospinning of polymer nanofibers for tissue regeneration”, *Prog. Polym. Sci.*, v. 46, pp. 1–24, July. 2015.
- [3] ZHONG, W., “Nanofibres for medical textiles”, *Advances in Smart Medical Textiles*, v. 3, pp. 57-70, 2016.
- [4] CHEN, Y., HAN, D., OUYANG, W., *et al.*, “Fabrication and evaluation of polyamide 6 composites with electrospun polyimide nanofibers as skeletal framework”, *Composites Part B: Engineering*, v. 43(5), pp. 2382-2388, July. 2012.
- [5] YAO, J., LI, G., BASTIAANSEN, C.W.M., *et al.*, “High performance co-polyimide nanofiber reinforced composites”, *Polymer*, v. 76, pp. 46-51, Oct. 2015.
- [6] TAMURA, T., TAKEMORI, R., KAWAKAMI, H., “Proton conductive properties of composite membranes containing uniaxially aligned ultrafine electrospun polyimide nanofiber”, *Journal of Power Sources*, v. 217, pp. 135-141, Nov. 2012.
- [7] TAKUYA, T., HIROYOSHI, K., “Aligned Electrospun Nanofiber Composite Membranes for Fuel Cell Electrolytes”, *Nano letters*, v. 10, pp. 1324-1328, Mar. 2010.
- [8] ERDOGAN, I., DEMIR, M., BAYRAKTAR, O., “Olive leaf extract as a crosslinking agent for the preparation of electrospun zein fibers”, *Journal of Applied Polymer Science*, v. 132, pp. 41338-41347, Jan. 2015.
- [9] LIN, W.-H., YU, J., CHEN, G., TSAI, W.-B., “Fabrication of multi-biofunctional gelatin-based electrospun fibrous scaffolds for enhancement of osteogenesis of mesenchymal stem cells”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, v. 138, pp. 26–31, Nov. 2016.
- [10] LIU, G., GU, Z., HONG, Y., CHENG, L., *et al.*, “Electrospun starch nanofibers: recent advances, challenges and strategies for potential pharmaceutical applications”, *Journal of Controlled Release*, v. 252, pp. 95–107, Apr. 2017.
- [11] WEI, Z., LIU, Y., HU, H., *et al.*, “Biodegradable poly(butylenes succinate-co-terephthalate) nanofibrous membranes functionalized with cyclodextrin polymer for effective methylene blue adsorption”, *RSC Advances*, v. 6, pp. 108240–108246, Nov. 2016.
- [12] LI, H., WILLIAMS, G.R., WU, J., *et al.*, “Poly(N isopropylacrylamide)/poly(lactic acid-co-ε-caprolactone) fibers loaded with ciprofloxacin as wound dressing materials”, *Materials Science Engineering: C*, v. 79, pp. 245–254, Oct. 2017.

- [13] NETO, W.A.R., PAULA, A.C.C., MARTINS, T.M.M., *et al.*, “Poly (butylene adipate-co-terephthalate)/hydroxyapatite composite structures for bone tissue recovery”, *Polymer Degradation and Stability*, v. 120, pp. 61–69, Oct. 2015.
- [14] MELO-SANTANA, G.F., RODRIGUES, B.V.M., DA SILVA, E., *et al.*, “Electrospun ultrathin PBAT/nHAp fibers influenced the in vitro and in vivo osteogenesis and improved the mechanical properties of neofomed bone”, *Colloids Surf B Biointerfaces*, v. 155, pp. 544–552, July. 2017.
- [15] KAI, D., LIOW, S.S., LOH, X.J., “Biodegradable polymers for electrospinning: towards biomedical applications”, *Materials Science Engineering: C*, v. 45, pp. 659–670, Dec. 2014.
- [16] WADE, R.J., BURDICK, J.A., “Advances in nanofibrous scaffolds for biomedical applications: from electrospinning to self-assembly”, *Nanotoday*, v. 9, pp. 722–742, Dec. 2014.
- [17] YUAN, H., LI, B., LIANG, K., *et al.*, “Regulating drug release from pH-and temperatureresponsive electrospun CTS-g-PNIPAAm/poly(ethylene oxide) hydrogel nanofibers”, *Biomed Mater*, v. 9(5), pp. 055001, Aug. 2014
- [18] BRUNI, G., MAGGI, L., TAMMARO, L., *et al.*, “Fabrication, physico-chemical, and pharmaceutical characterization of budesonide-loaded electrospun fibers for drug targeting to the colon”, *Journal of Pharmaceutical Sciences*, v. 104(11), pp. 3798–3803, Nov. 2015.
- [19] HAMORI, M., NAGANO, K., KAKIMOTO, S., *et al.*, “Preparation and pharmaceutical evaluation of acetaminophen nano-fiber tablets: application of a solvent-based electrospinning method for tableting”, *Biomed Pharmacother*, v. 78, pp. 14–22, Jan. 2016.
- [20] DING, Y., HOU, H., ZHAO, Y., *et al.*, “Electrospun polyimide nanofibers and their applications”, *Progress in Polymer Science*, v. 61, pp. 67-103, Oct. 2016.
- [21] RAMAKRISHNA, S., FUJIHARA, K., TEO, W-E., *et al.*, *An Introduction to Electrospinning and Nanofibers*, Singapore, World Scientific, 2005.
- [22] ADAM, C., CASEY, B., JOHN, G. *et al.*, “Substratum nanotopography and the adhesion of biological cells. Are symmetry or regularity of nanotopography important?”, *Biophysical chemistry*, v. 94, pp. 275-83, Jan. 2002.
- [23] HYNES, R.O., “Integrins: Versatility, modulation, and signaling in cell adhesion”, *Cell*, v. 69(1), pp. 11-25, Apr. 1992.
- [24] NICOLINI, A.M., TOTH, T.D., YOON, J.Y., “Tuneable nanoparticle-nanofiber composite substrate for improved cellular adhesion”, *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*, v. 145, pp. 830-838, May. 2016.
- [25] LAURENCIN C.T., AMBROSIO A., BORDEN M., *et al.*, “Tissue engineering: orthopedic applications”, *Annu Rev Biomed Eng*, v. 1, pp. 19-46, 1999.
- [26] SWISS MED WKLY, <https://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/17874524> Acessado em julho de 2019.
- [27] PEI M., SEIDEL J., VUNJAK-NOVAKOVIC G., *et al.*, “Growth factors for sequential cellular de- and re-differentiation in tissue engineering”, *Biochem Biophys Res Commun*, v. 294(1), pp. 149-154, May. 2002.
- [28] BETTINGER C.J., LANGER R., BORENSTEIN J.T., “Engineering substrate topography at the micro- and nanoscale to control cell function”, *Angew Chem Int Ed Engl*, v. 48(30), pp. 5406-5415, 2009.
- [29] LI J.R., SHI L., DENG Z., *et al.*, “Nanostructures of designed geometry and functionality enable regulation of cellular signaling processes”, *Biochemistry*, v. 51(30), pp. 5876-5893, July. 2012.
- [30] MENDES P.M., “Cellular nanotechnology: making biological interfaces smarter”, *Chem Soc Rev*, v. 42(24), pp. 9207-9218, Oct. 2013.
- [31] NAIR L.S., BHATTACHARYYA S., LAURENCIN C.T., “Development of novel tissue engineering scaffolds via electrospinning”, *Expert Opin Biol Ther*, v. 4(5), pp. 659-668, May. 2004.
- [32] PHAM Q.P., SHARMA U., MIKOS A.G., “Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review”, *Tissue Eng*, v. 12(5), pp. 1197-1211, May. 2006.
- [33] SCHINDLER M., AHMED I., KAMAL J., “A synthetic nanofibrillar matrix promotes in vivo-like organization and morphogenesis for cells in culture”, *Biomaterials*, v. 26(28), pp. 5624-5631, Oct. 2005.
- [34] FREITAS, A. L. P. L., TONINI FILHO, L. R., CALVÃO, P. S., *et al.*, “Effect of montmorillonite and chain extender on rheological, morphological and biodegradation behavior of PLA/PBAT blends”, *Polymer Testing*, v. 62, pp. 189-195, Sept. 2017.
- [35] REVISTA ELETRÔNICA DE MATERIAIS E PROCESSOS, <http://www2.ufcg.edu.br/revista-remap/index.php/RE-MAP/article/viewFile/430/316> Acessado em julho de 2019.

- [36] WANG A., GAN Y., YU H., *et al.*, “Improvement of the cytocompatibility of electrospun poly[(R)-3-hydroxybutyrate-co-(R)-3-hydroxyvalerate] mats by Ecoflex”, *Journal of Biomedical Materials Research Part A*, v. 100(6), pp. 1505-1511, June. 2012.
- [37] LIU, L., SHEARDOWN, H., “Glucose permeable poly (dimethyl siloxane) poly (Nisopropyl acrylamide) interpenetrating networks as ophthalmic biomaterials”, *Biomaterials*, v. 26(3), pp. 233-244, Jan. 2005..
- [38] ROY, D., BROOKS, W. L., SUMERLIN, B. S., “New directions in thermoresponsive polymers”, *Chemical Society Reviews*, v. 42(17), pp. 7214-7243, 2013.
- [39] SCHILD, H.G., “Poly(N-isopropylacrylamide): experiment, theory and application”, *Progress in Polymer Science*, v. 17(2), pp. 163–249, 1992.
- [40] GU, S-Y., WANG, Z-M., LI, J-B., REN, J., “Switchable wettability of thermo-responsive biocompatible nanofibrous films created by electrospinning”, *Macromolecular Materials and Engineering*, v. 295, pp. 32–36, Jan. 2010.
- [41] SILVA, B.A.T.T., PASCOALINO, L.A., SOUZA, R.L., *et al.*, “Characterization of novel thermoresponsive poly(butylene adipate-co-terephthalate)/poly(N-isopropylacrylamide) electrospun fibers”, *Polymer Bulletin*, v. 289, pp. 1-20, Apr. 2019.
- [42] LIN, X., TANG, D., LYU, H., *et al.*, “Poly(N-isopropylacrylamide)/polyurethane core–sheath nanofibres by coaxial electrospinning for drug-controlled release”, *Micro & Nano Letters*, v. 11, pp. 260–263, Mar. 2016.
- [43] MARQUES, N.N., LIMA, B.L.B., BALABAN R.C., “Carboxymethylcellulose Grafted to Amino-Terminated Poly(N-isopropylacrylamide): Preparation, Characterization and Evaluation of the Thermoassociative Behaviour at Low Concentrations”, *Macromolecular Symposia*, v. 367, pp. 126–135, Sept. 2016.
- [44] CURTI, P.S., SOUZA DE, R.L., “Caracterização morfológica de fibras de ECOVIO®/PNIPAAm obtidas por meio da técnica de eletrofição”, In: *Anais do 22º Congresso Brasileiro de Engenharia e Ciência Dos Materiais*, pp. 8326-8336, Natal, Nov. 2016.
- [45] PASCOALINO, L.A., MUNIZ, E.C., CURTI, P.S., “Efeito da temperatura na molhabilidade de fibras de blendas de Ecovio®/PNIPAAm eletrofiadas”, In: *41ª Reunião Anual da Sociedade Brasileira De Química – SBQ*, Foz do Iguaçu, May. 2018.
- [46] CASTRO DE, J.G., RODRIGUES, B.V.M., RICCI, R., *et al.*, “Designing a novel nanocomposite for bone tissue engineering using electrospun conductive PBAT/polypyrrole as a scaffold to direct nanohydroxyapatite electrodeposition”, *Royal Society Chemistry Advances*, v. 6(39), pp. 32615–32623, 2016.
- [47] WANG, L.F., RHIM, J.W., HONG, S.I., “Preparation of poly(lactide)/poly(butylene adipate-co-terephthalate) blend films using a solvent casting method and their food packaging application”, *Food Science and Technology*, v. 68, pp. 454-461, May. 2016.
- [48] LIN, X., TANG, D., GU, S., DU, H., *et al.*, “Electrospun poly(N-isopropylacrylamide)/poly(caprolactone)-based polyurethane nanofibers as drug carriers and temperature-controlled release”, *New Journal of Chemistry*, v. 37, pp. 2433-2439, 2013.
- [49] PASCOALINO, L.A., CURTI P.S., “Caracterização de fibras de blendas de PBAT/PNIPAAm eletrofiadas por meio de medidas de molhabilidade: efeito da temperatura”, In: *Anais Do 14º Congresso Brasileiro De Polímeros*, pp. 184-188, Águas de Lindoia, Oct. 2017

ORCID

Liege Aguiar Pascoalino

<https://orcid.org/0000-0001-9855-6450>

Priscila Schroeder Curti

<http://orcid.org/0000-0002-0525-3109>

Ricardo Luiz de Souza

<http://orcid.org/0000-0003-0658-0694>

Nívia do Nascimento Marques

<http://orcid.org/0000-0001-9301-6340>