

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIEL BÁLBIO VIEIRA MACHADO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) RECOBERTAS COM GELATINA.

BELO HORIZONTE

2016

GABRIEL BÁLBIO VIEIRA MACHADO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) RECOBERTAS COM GELATINA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientador: Profa. Dra. Roberta Viana Ferreira
Co-Orientadora: Profa. Dra. Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2016

GABRIEL BÁLBIO VIEIRA MACHADO

DESENVOLVIMENTO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOFIBRAS DE POLI (ÁLCOOL
VINÍLICO) REVESTIDAS COM GELATINA.

Trabalho de Conclusão de Curso apresentado no Curso de Graduação em Engenharia de Materiais do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais, como requisito parcial para obtenção do título de bacharel em Engenharia de Materiais.

Aprovado em: / /2016

BANCA EXAMINADORA

Danielle Marra de Freitas Silva Azevedo

Sidney Nicodemos da Silva

Profa. Roberta Viana Ferreira – Orientadora

Profa. Aline Bruna da Silva – Co-Orientadora

*Dedico este trabalho aos meus pais Eduardo e Mércia
e a todos os amigos e familiares.*

AGRADECIMENTOS

Gostaria de agradecer aos meus pais Eduardo e Mércia pelo apoio e amor incondicional ao longo de toda a minha caminhada para a graduação. Obrigado Mãe, obrigado Pai.

Agradeço também aos meus amigos e familiares que ainda de longe contribuíram para a minha formação, sempre me incentivando e motivando para que eu doasse o meu melhor.

Agradeço ao minha orientadora Dr. Roberta Viana Ferreira por toda a ajuda e elucidação necessária para que eu pudesse desenvolver um trabalho coerente e concreto. Obrigado por todas as horas e mais horas de orientação.

Agradeço aos mestres e doutores do CEFET-MG que, sem pedir nada em troca, dedicaram-se a cuidar do meu amadurecimento acadêmico e pessoal com profissionalismo e competência. Obrigado professores.

E finalmente, gostaria de agradecer ao Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais por ter sido minha fonte inesgotável de conhecimento desde meu ingresso em 2010 até a presente data. Obrigado CEFET-MG.

RESUMO

A escolha de um material é um processo de grande importância na engenharia de tecido, onde se pretende ter uma maior biocompatibilidade, bioreabsorção e compatibilidade entre as propriedades físico-químicas deste com o organismo. Para que este material tenha o máximo de interação com os tecidos vivos (potencialize a proliferação celular em seu interior, mantenha boas propriedades mecânicas e/ou seja capaz de ser degradado pelo organismo sem gerar resíduos tóxicos) é importante selecionar bem não só o tipo de material a ser usado, mas também qual o processo irá conferir as propriedades mais adequadas. Para o desenvolvimento deste estudo foram analisados dois processos de recobrimento de nanofibras de poli(álcool-vinílico) com gelatina. Comparou-se os dados obtidos através de análises de espectroscopia na região do infravermelho (FTIR), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e análise termogravimétrica (TGA), bem como imagens obtidas em um microscópio eletrônico de varredura (MEV). Comparou-se também os resultados encontrados com o de resultados obtidos em outros artigos. Pelas análises de MEV foi possível observar que a morfologia do material não foi a esperada, e através das demais análises pode-se caracterizar os processos de recobrimento quanto a sua eficiência em deposição de gelatina, propor futuras análises para o material obtido e possíveis alterações nas rotas de produção para se obter o material a princípio idealizado.

Palavras-chave: biomaterial, scaffold, PVA, gelatina.

ABSTRACT

The material selection is processes with great importance when it comes to tissue engineering, a higher biocompatibility, bioreabsorption and compatibility between the physicochemical properties of the material with the body is paramount. For this material to have maximum interaction with living tissue (enhance cell growth, maintain good mechanical properties and/or to be degraded by the body without toxic residue production) is important to select not only the type of material, but also which process will be more suitable to craft such structure. In the development of this study, two coating processes for PVA nanofiber with gelatin were analyzed. A comparison between the data obtained by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TGA) were made, aswell as a comparison between the scanning electron microscopy (SEM) pictures. There was also a comparison between the results found in other similar articles. By the SEM analysis was possible to unveil that the obtained structure was not as expected, and through the other analysis we were able to characterize the gelatin coating through the deposition efficiency on both coating processes, to propose future analyzes for the obtained material and to suggest changes in the production route to obtain the coating expected at the beginning of this project.

Keywords: biomaterials, scaffold, PVA, gelatin.

LISTA DE ILUSTRAÇÕES

Figura 1 - Estratégia de seleção de polímeros bioreabsorvíveis aplicados à engenharia de tecidos sem a utilização de biorreator	15
Figura 2 - Estratégia de seleção de polímeros bioreabsorvíveis aplicados à engenharia de tecidos com a utilização de biorreator	16
Figura 3 - Estrutura química do poli(álcool vinílico) obtido através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila)	17
Figura 4 - Estrutura molecular da L-Lisina, Glicina, Arginina e Ácido Aspártico	18
Figura 5 - Composição da fibra de colágeno	19
Figura 6 - Micrografia MEV e distribuição de frequência	20
Figura 7 - Morfologia de Nano-esferas e nano-cápsulas, espumas porosas e nano-fibras	23
Figura 8 - Diagrama esquemático de um sistema de eletrofição	24
Figura 9 - Esquema do processo de Dip-Coating	25
Figura 10 - Estrutura de nanofibras de PVA recoberta com gelatina desejada.....	25
Figura 11 - Diagrama da produção das nanofibras	26
Figura 12 - Seringa e coletor do equipamento de eletrofição	27
Figura 13 - Fonte de alta tensão Instrutemp Hipot Tester	28
Figura 14 - Placas de petri contendo solução de gelatina e álcool 95%.....	28
Figura 15 - Estrutura das amostras de n-PVA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x.....	31
Figura 16 - Estrutura das amostras de n-PVA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x.....	32
Figura 17 - Gráfico de dispersão das Nanofibras de PVA.....	33
Figura 18 - Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x.....	33
Figura 19 - Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 2000x.....	34
Figura 20 - Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x.....	34
Figura 21 - Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x.....	35

Figura 22 - Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 2000x.....	35
Figura 23 - Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x.....	36
Figura 24 - Espectros FTIR para a amostra n-PVA	37
Figura 25 - Espectros FTIR para as amostra n-PVA, n-PVA GA e n-PVA AGA	38
Figura 26 - Termograma DSC para a amostra n-PVA.....	39
Figura 27 - Termograma DSC para as amostras de n-PVA, n-PVA GA e n-PVA AGA	40
Figura 28 - Curva de TGA para a amostra de n-PVA	41
Figura 29 - Curva de TGA para a amostra de n-PVA GA	42
Figura 30 - Curva de TGA para a amostra de n-PVA AGA	43

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 - Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA.....	38
Tabela 2 - Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA AGA.....	39
Tabela 3 - Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA GA.....	40

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	133
2	OBJETIVOS	1314
2.1	Objetivos gerais	1414
2.2	Objetivos específicos	1414
3	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	1315
3.1	Polímeros	1415
3.1.1	Polímero sintético (PVA)	1417
3.1.2	Polímero natural (gelatina)	1418
3.1.3	Aplicações de nanofibras de poli (álcool vinílico) e gelatina na engenharia de tecidos	1420
3.2	Tipos de estruturas empregados na engenharia de tecidos	1421
3.3	Eletrofição	1423
3.3	Recobrimento	1424
4	MATERIAIS E MÉTODOS	1326
4.1	Materiais	1426
4.2	Preparo das nanofibras de PVA através do método de eletrofição	1426
4.3	Preparo do banho de gelatina	1428
4.4	Caracterização	1430
4.4.1	Microscopia eletrônica de varredura	1430
4.4.2	Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier	1430
4.4.3	Calorimetria diferencial de varredura	1430
4.4.3	Análise termogravimétrica	1430
5	RESULTADOS E DISCUÇÕES	1331
5.1	MEV	1431
5.2	FTIR	1437
5.3	DSC	1439
5.4	TGA	1441
6	CONCLUSÃO	1344
7	SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS	1345
	REFERÊNCIAS	1346

1 INTRODUÇÃO

Biomateriais são utilizados principalmente para reparar ou substituir a partes e/ou funções de determinado tecido ou membro. Com o aumento da expectativa de vida e aumento bem como o aumento de acidentes relacionados ao transito e esportes radicais a demanda por tais materiais chega a crescer de 5% a 15% ao ano. Para tal finalidade utilizam-se materiais cerâmicos, metálicos e poliméricos de acordo com a solicitação do implante (ORÉFICE, 2012).

Hoje em dia a área do conhecimento compreendida por engenharia de tecidos é um campo interdisciplinar em expansão que transita por áreas como a das engenharias, ciência dos materiais, química, física, biologia e medicina a fim de estudar, compreender e elaborar estruturas capazes de serem implantadas em um sistema biológico a fim de recuperar ou melhorar uma determinada função tecidual (VASHISTH et al, 2016).

Para atingir tais objetivos uma estratégia encontrada por estudiosos da área é criar estruturas que mimetizem da melhor forma possível a arquitetura do meio biológico que se deseja tratar. Também é muito comum aplicar recobrimentos ou outros tratamentos que favoreçam o reconhecimento celular de tais estruturas a fim de promover o crescimento celular de forma regenerar o tecido da maneira mais homologa ao tecido original possível.

Recentemente tem-se estudado muito o uso de nanofibras eletrofiadas, devido ao seu potencial para serem aplicadas como biomateriais, já que sua arquitetura consegue, de certa forma, mimetizar a matriz extracelular. Por possuir tal semelhança com as estruturas naturais do organismo as nanofibras vem sendo muito empregadas como *scaffolds* (YANG e WU, 2011).

Além disso o material escolhido deve apresentar boa biocompatibilidade e em alguns casos (como em sistemas de entrega de fármacos e implantes com fases reabsorvíveis) bioreabsorção. Para não comprometer tais propriedades é interessante não só escolher os materiais, mas também quais insumos e processos não irão interferir de maneira negativamente sobre o produto. (LANZA, 2007)

O presente trabalho consistiu da obtenção e caracterização de nanofibras de PVA eletrofiadas recobertas por gelatina a fim de avaliar o processo de produção quanto a estrutura química e morfológica dos biomateriais obtidos.

2 OBJETIVOS

2.1 Objetivo geral

Produzir um material constituído de nanofibras de poli (álcool vinílico) revestidas com gelatina, para caracterização.

2.2 Objetivos específicos

- ✓ Produzir nanofibras de poli (álcool vinílico) (PVA) através da técnica de eletrospinning;
- ✓ Revestir as nanofibras de PVA com gelatina
- ✓ Caracterizar as nanofibras de PVA e PVA revestidos com gelatina através das técnicas de MEV, FTIR, TG/DTA e DSC.

3 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

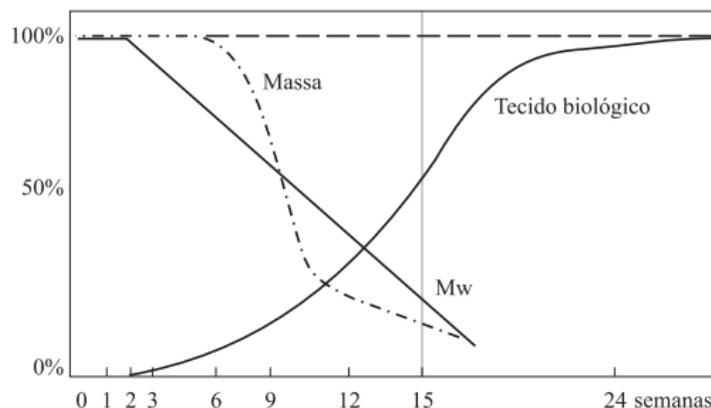
3.1 Polímeros

Na engenharia de tecidos, materiais poliméricos são amplamente utilizados devido suas propriedades mecânicas e grande diversidade de produtos que apresentam boa biocompatibilidade. Estes polímeros podem ser naturais ou sintéticos, isto é, podem ser obtidos através do processamento de matérias primas encontradas na natureza (como o látex) ou pela polimerização, principalmente de hidrocarbonetos, em reatores a fim de se obter macromoléculas (LANZA, 2007).

Polímeros sintéticos geralmente são mais fáceis de se obter e possuem uma melhor processabilidade, fazendo com que tenham uma gama de produtos com diferentes propriedades mecânicas e estruturais. No entanto tendem a ser menos bioativos e podem levar a reações inflamatórias devido a liberação de substâncias próximas à região do implante (KANTOVISKI, 2011).

Outra propriedade importante das moléculas poliméricas são relativas a sua massa molar média (M_w). Muitos estudos são feitos através da análise desta grandeza em materiais poliméricos. No caso dos biomateriais o interesse do M_w se dá principalmente para avaliar o potencial de reabsorção do polímero pelo organismo e avaliar a sua degradação (BARBANTI E ZAVAGLIA, 2005). Dois exemplos do uso desta grandeza para avaliar biomateriais poliméricos podem ser observado nas figuras 1 e 2.

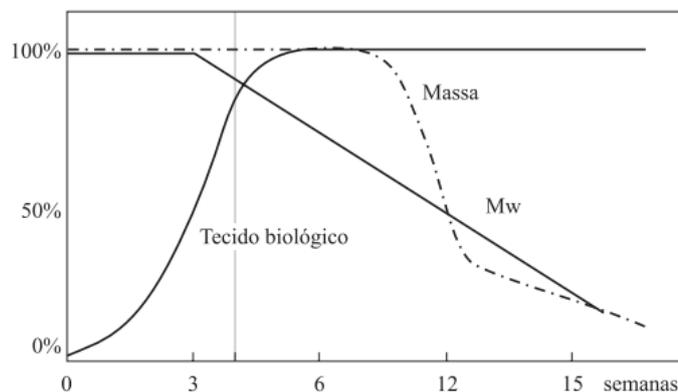
Figura 1 – Estratégia de seleção de polímeros bioreabsorvíveis aplicados à engenharia de tecidos, sem a utilização de biorreator (a linha vertical cinza indica o momento de implante in vivo).



Fonte: Adaptado de Barbanti e Zavaglia et al, 2005.

Na estratégia avaliada na Figura 1, o material polimérico é desenvolvido de forma a suportar física e mecanicamente as células, da inoculação até o reimplante no organismo hospedeiro. O implante é realizado com o tecido ainda em estágio prematuro, portanto o conjunto polímero e células é remodelado pela degradação *in vivo*. A razão estudada neste processo deve avaliar a degradação da estrutura polimérica, a razão do crescimento celular e à solicitação mecânica. As principais funções do *scaffold* neste caso são de proporcionar suporte para o crescimento celular e adicionalmente de atuar como sustentação mecânica e estrutural do tecido original até a formação de um novo tecido durante sua bioreabsorção, até que esta seja completa (BARBANTI E ZAVAGLIA, 2005).

Figura 2 – Estratégia de seleção de polímeros bioreabsorvíveis aplicados à engenharia de tecidos, com a utilização de biorreator (a linha vertical cinza indica o momento de implante *in vivo*).



Fonte: Adaptado de BARBANTI E ZAVAGLIA et al, 2005.

Na estratégia avaliada na Figura 2, o implante ocorre já com um tecido maduro. O suporte polimérico neste caso é dimensionado com propriedades mecânicas e tempo de degradação adequados a um processo de desenvolvimento celular antes e durante a sua inserção num biorreator. Neste biorreator ocorrerá o amadurecimento do tecido através da proliferação das células e secreção de matriz extra celular. Enquanto o tecido se desenvolve *in vitro* o polímero é degradado e reabsorvido gradualmente, dando espaço à proliferação celular, permitindo a formação do tecido no reator biológico. Somente após a formação do tecido maduro o implante é inserido no organismo (BARBANTI E ZAVAGLIA, 2005).

Polímeros naturais por outro lado tendem a apresentar um bioreconhecimento celular elevado, agregando ao biomaterial características muito similares a aquelas observadas nos tecidos homólogos no corpo humano. Além disso, algumas macromoléculas biológicas como o colágeno (e alguns de seus derivados) apresentam tripeptídeos compostos por

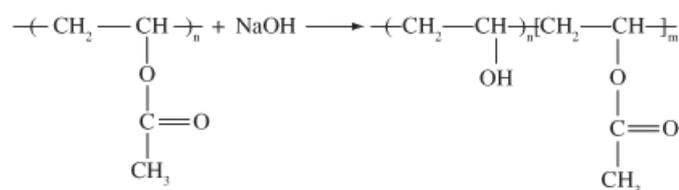
arginina, glicina e ácido aspártico (denominada RDG) que é capaz de estimular as moléculas de integrina presentes na membrana lipoproteica celular, potencializando o reconhecimento celular do material (LANZA, 2007)

Outra preocupação que se tem com materiais poliméricos quanto ao seu uso para implantes é sobre os solventes a serem utilizados. Solventes são muito utilizados para possibilitar ou facilitar algumas etapas de processamento, mas quando se deseja implantar o material em questão em um ser vivo alguns cuidados devem ser tomados com relação à seleção destes. Mesmo após passar por todo o processamento, algumas moléculas de solvente tendem a permanecer difundidas no material, e se este for tóxico, ao reagir com o organismo poderá causar irritações, inflamações ou até mesmo a rejeição do biomaterial.

3.1.1 Polímero sintético (PVA)

O poli (álcool vinílico) (PVA) é a resina sintética, solúvel em água produzida em maior volume no mundo. Foi obtido pela primeira vez por Herrman e Haehnel em 1924 pela hidrólise do poli(acetato de vinila) (Figura 3), esta é a forma de obtenção comercial até hoje (ARANHA e LUCAS, 2001).

Figura 3 – Estrutura química do poli(álcool vinílico) obtido através da hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila).



Fonte: Adaptado de Guerrini et al, 2006.

As propriedades do PVA dependem de seu grau de polimerização e do seu grau de hidrólise. Por ser um excelente adesivo, possuir boa resistência a solventes, óleos e graxas e sua resistência à passagem de oxigênio é a maior dentre qualquer polímero conhecido possui uma vasta aplicação no mercado (ARANHA e LUCAS, 2001). O PVA é também um dos poucos polímeros semicristalinos solúveis em água com boas características interfaciais e mecânicas tendo sido usado em processamento de papel e fibras e como estabilizante de emulsão, além de ser importante como matéria-prima para alguns tipos de filmes (WANWEI, 2016).

Rotas de obtenção de PVA vêm sendo desenvolvidas para possibilitar um maior controle da cristalinidade e, para a introdução de grupos funcionais, para melhorar ou conferir algumas propriedades específicas. O PVA tem sido amplamente utilizado em fibras, adesivos, emulsificantes, em aplicações na indústria têxtil e de papel, como protetor de colóide e utilizado como carreador de medicamento, devido às suas propriedades de degradabilidade e não toxidez (ARANHA e LUCAS, 2001).

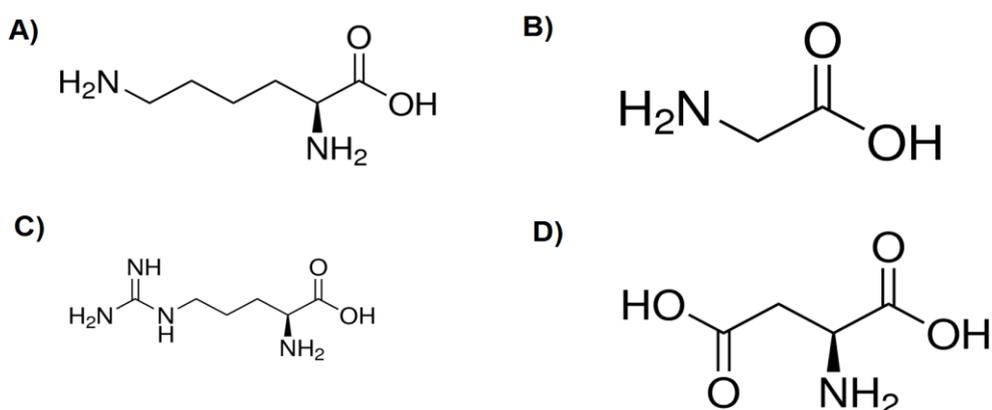
No campo dos biomateriais o PVA vem sendo muito utilizado na forma de nanofibras para aplicação em *scaffolds*. A sua capacidade em assumir diâmetros muito próximos dos encontrados nas fibras da matriz extracelular quando processado por métodos de eletrofiação é um dos principais motivos para este emprego (GUERRINI e BRANCIFORTI, 2006).

3.1.2 Polímeros natural (Gelatina)

A estrutura do colágeno é constituída por uma família de 27 proteínas isoformas contendo aminoácidos como glicina, lisina, arginina e ácido aspártico (Figura 4). Estas estruturas são as mais abundantes nos tecidos conjuntivos do corpo humano e é de extrema importância para a estrutura dos organismos multicelulares (SILVA e PENNA, 2012).

A molécula de colágeno tem em média 280 nm de comprimento, com uma massa molecular com cerca de 300.000g/mol, estabilizada por e por ligações intermoleculares (como por exemplo ligações de hidrogênio). Suas cadeias são organizadas de forma paralela a um eixo, em forma de fibras, que proporcionam resistência e elasticidade à estrutura.

Figura 4 – Estrutura molecular da (a) Lisina, (b) Glicina, (c) Arginina e (d) Ácido Aspártico

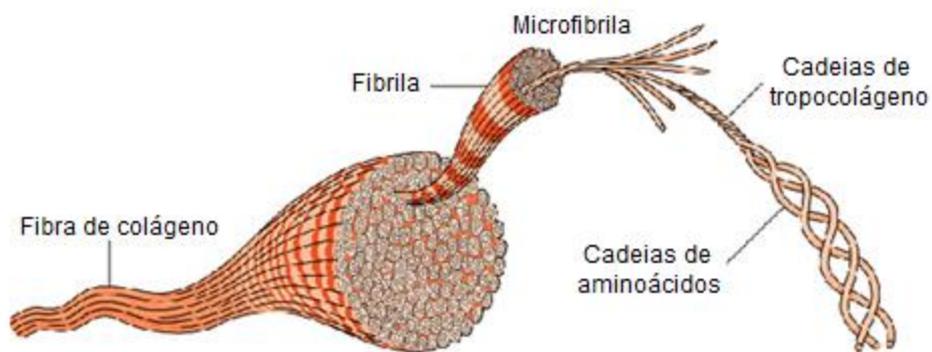


Fonte: Adaptado do site <<http://www.sigmaaldrich.com/life-science/metabolomics/learning-center/amino-acid-reference-chart.html>>

A sequência de aminoácidos no colágeno em geral obedece uma unidade tripeptídica. As moléculas de colágeno chegam a ter até três cadeias diferentes, que se unem na formação de uma estrutura chamada tropocolágeno. As ligações peptídicas estão presentes nas formações das ligações covalentes intermoleculares, fornecendo estabilidade e força tensora necessária para estabilizar a estrutura (SILVA e PENNA, 2012).

Os agrupamentos de moléculas de colágeno, ao longo de um eixo paralelo de extremidades igualmente sobrepostas, com diâmetro médio de banda de 70 nm constituem as estruturas denominadas fibrilas. Um conjunto de fibrilas forma as fibras de colágeno (Figura 5), que se organizam em feixes pela estrutura do tecido conjuntivo constituindo uma parte fundamental da matriz extracelular (SILVA e PENNA, 2012).

Figura 5 – Composição da fibra de colágeno.



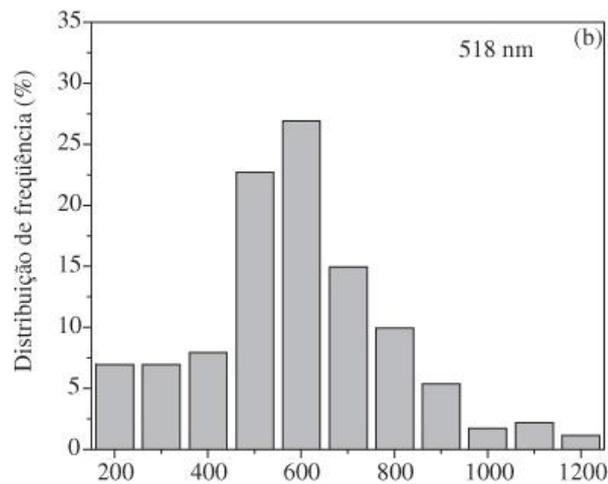
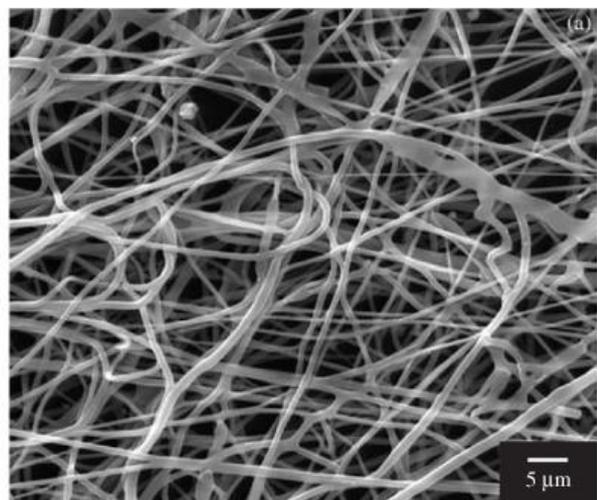
Fonte: Adaptado do site <<http://www.salonvahine.com>>

O colágeno apresenta estrutura molecular relativamente simples e é insolúvel em água, em virtude da grande concentração de aminoácidos hidrofóbicos presentes na parte mais exposta da estrutura, o que dificulta a interação de seus segmentos hidrofílicos (localizados na parte mais interna da estrutura) com as moléculas de água (SILVA e PENNA, 2012). Assim sendo é preciso desnaturar parcialmente estas macromoléculas a fim de expor suas frações hidrofílicas para se obter um produto solúvel em água (ganho em processabilidade) e com características ainda semelhantes às observadas no colágeno.

3.1.3 Aplicações de nanofibras de poli (álcool vinílico) e gelatina na engenharia de tecidos

As nanofibras de PVA vem sendo muito muito utilizadas no estudo de biomateriais devido a sua composição química, solubilidade e biocompatibilidade. Além disso estas fibras podem ser produzidas com dimensões semelhantes às fibras que compõem a matriz extracelular (Figura 6) o que torna interessantes sua aplicação em *scaffolds* (GUERRINI e BRANCIFORTI, 2006).

Figura 6 – (a) Imagem ampliada em MEV para nanofibras de PVA; e (b) distribuição dos diâmetros das nanofibras de PVA.



Fonte, Adaptado de Guerrini et al, 2006

A similaridade dimensional apresentada das nanofibras fazem com que estruturas de reconhecimento de matriz extracelular, presentes nas células, atuem possibilitando adesão das células ao material. Além disso, é interessante que as fibras apresentem composição química que estimule a conexão entre as células e a matriz artificial. Em geral, o reconhecimento ocorre quando as integrinas, presentes na membrana lipoproteica celular, tem seu sítio ativo estimulado pelo tripeptídeo RGD presente em diversos componentes do meio extracelular como fibronectinas lâminas, alguns colágenos e produtos derivados (LANZA, 2007).

O estímulo da integrina tem sido estudado em biomateriais através da copolimerização ou recobrimento de nanofibras com substâncias que contenham o tripeptídeo RGD (como por exemplo a gelatina), Desta maneira a estrutura das nanofibras é capaz de fornecer uma arquitetura similar à encontrada na matriz extracelular, conferindo propriedades mecânicas interessantes para o material, enquanto a gelatina atua potencializando o bioreconhecimento da estrutura, facilitando o processo de adesão celular. Assim sendo, tenta-se extrair as propriedades mais interessantes dos dois materiais para se aplicar ao biomaterial (KAUR e BHATI, 2014).

3.2 Tipos de estruturas empregados na engenharia de tecidos.

Na engenharia de tecidos diversas estruturas são empregadas na arquitetura dos biomateriais para desempenhar funções específicas, visando agregar uma ou mais propriedades que somem características físicas estruturais com aumento na sua bioatividade e biocompatibilidade. As morfologias mais utilizadas para estas finalidades são as espumas, nanofibras e nano-esferas.

As espumas possuem grande aplicação pois apresentam elevada capacidade de interação com o meio biológico e possibilitam células de colonizar seus poros. Os materiais mais utilizados para a produção de scaffolds na forma de espumas porosas são os polímeros e as cerâmicas. As espumas cerâmicas são muito empregadas em *scaffolds* para tecidos ósseos. Vários são os métodos de processamento para a obtenção de espumas cerâmicas: método da esponja polimérica, incorporação de materiais orgânicos ao pó cerâmico, geração de bolhas dentro da suspensão, controle nas condições de sinterização com o objetivo de alcançar uma parcial densificação, *gelcasting*, emulsão, entre outros. O método de emulsão é simples e consiste na mistura de dois líquidos imiscíveis em que um deles está disperso

em outro na forma de gotículas, geralmente estabilizadas por um emulsificante, que se localiza na interface entre as fases líquidas, reduzindo a tensão interfacial (SOUSA e MOTISUKE, 2012).

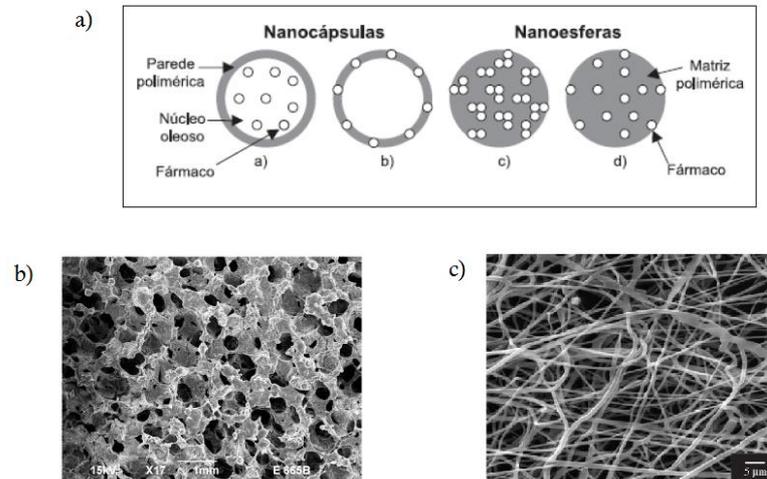
Espumas poliméricas são materiais que tem apresentado crescente interesse, uma vez que possuem baixa densidade e custo, sendo de fácil obtenção. Em geral são produzidas pela ação de um agente de expansão, capaz de gerar espaços vazios no polímero. Outra rota de produção é a de mistura de polímeros que produzem gás em sua reação de polimerização criando uma estrutura porosa. As propriedades das espumas poliméricas estão diretamente relacionadas com a morfologia das células presentes, isto é, tamanho, densidade e forma, estes parâmetros são fundamentais para que o material apresente uma boa biocompatibilidade e bioatividade.

As nanofibras são estruturas capazes de simular muito bem as fibras do meio extracelular facilitando assim o seu reconhecimento e assimilação pelo meio biológico. São constituídos por fibras poliméricas com diâmetros de 200 a 1200 nm. Existem muitas pesquisas sobre métodos de produção das nanofibras, sendo que o método mais simples, econômico e capaz de produzir nanofibras contínuas de diversos materiais a partir de polímeros utilizados em aplicações industriais é o *electrospinning* (eletrofiação). A espessura e a morfologia das fibras obtidas por *electrospinning* a partir de soluções poliméricas dependem das propriedades físico-químicas destas soluções, como viscosidade, concentração das soluções, tensão superficial, a vazão da solução e distância entre a ponta da agulha e o coletor (CABRAL, 2009).

As nano-esferas podem ser esferas maciças ou ocas (nano-capsulas) e são mais utilizadas para dispersão de medicamentos no organismo. Normalmente constituídas de carbono (formadas por fulereno e seus derivados) ou material polimérico biodegradável (LANZA, 2007). A obtenção de nano-esferas pode se dar a partir de micelas poliméricas utilizando-se de hidrogéis de polivinilpirrolidona com isopropilacrilamida e a modificação química da superfície das partículas, utilizando-se da adsorção de polímeros, como grupos hidroxila de moléculas de PVA fixadas a grupos acetil do PLGA, via ligação de grupos hidrofóbicos (AZEVEDO, 2002).

Na Figura 7 é possível ver exemplos de nano-esferas, nano-capsulas, espumas porosas e nanofibras.

Figura 7 – Morfologia de (a) Nano-esferas e nano-capsulas (b) Espumas porosas e (c) Nanofibras.



Fonte: Adaptado de Schaffazick e Freitas, 2003.

3.3 Eletrofiação

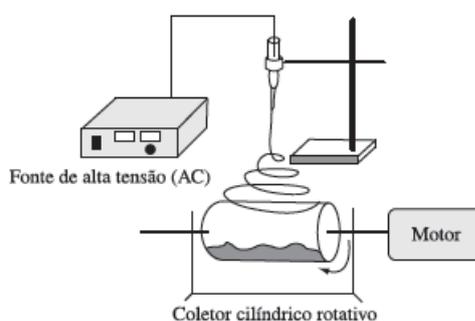
O processo de eletrofiação via solução polimérica consiste na aplicação de forças eletrostáticas e de arraste na solução afim de produzir estruturas denominadas nanofibras. Em um processo muito utilizado, um eletrodo é conectado a uma fonte de alta tensão (positiva ou negativa) e inserido numa solução polimérica. Uma superfície metálica é aterrada e posicionada a uma certa distância do equipamento com a finalidade de atuar como anteparo coletor (Figura 8).

A solução deve estar contida em um recipiente com saída para um tubo capilar. Inicialmente, a solução é mantida pela sua tensão superficial na forma de uma gota na extremidade do capilar. Com o aumento da tensão elétrica, a superfície da gota se alonga para formar um cone, conhecido como cone de Taylor, até que as forças eletrostáticas superem a tensão superficial e um jato carregado da solução na extremidade do cone é ejetado em direção ao anteparo. Durante a trajetória do jato, o solvente evapora quase completamente e o polímero se solidifica, formando no anteparo uma estrutura semelhante a uma manta ou filme contendo as nanofibras.

Algumas variáveis podem influenciar a obtenção das membranas nanofibrílicas durante o processamento, como por exemplo, a concentração polímero/solvente presente na solução,

a tensão elétrica aplicada na solução através do eletrodo, adição de sais na solução, vazão de alimentação (saída da solução do capilar e intensidade da força de arraste), distância de trabalho entre a extremidade do capilar até o coletor e umidade do ar no caso de polímeros hidrossolúveis (GUERRINI e BRANCIFORTI, 2006).

Figura 8 – Diagrama esquemático de um sistema de eletrofiação.



Fonte: Adaptado de Costa, 2009.

Diversas soluções de polímeros têm sido eletrofiadas tais como: poli (L-ácido lático (PLLA) e poli (D, L-ácido lático) (PDLA) em tetrahidrofurano (TFH) e dimetilformamida (DMF), poliuretanoúrea com DMF, poli (tereftalato de trimetileno) e um sistema de solventes compostos por ácido trifluoroacético e cloreto de metileno, poli (óxido de etileno) dissolvido em água e náilon 6/ ácido fórmico. O poli(álcool vinílico) também tem sido bastante estudado na eletrofiação (GUERRINI e BRANCIFORTI, 2006).

3.4 Recobrimento

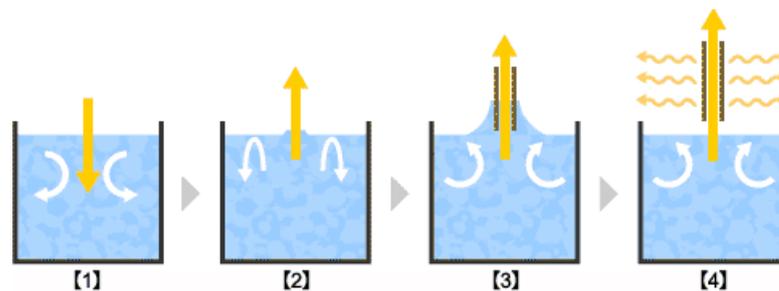
Recobrimento polimérico é algo muito comum na produção de ferramentas, utensílios domésticos, entre outros. Sua principal função é de agregar ao material recoberto propriedades vindas do polímero que sejam interessantes à sua aplicação, como no caso de alicates que tem um recobrimento borrachoso no cabo para reduzir sua condutividade elétrica e aumentar sua aderência.

Uma técnica muito populares para o recobrimento de materiais através do crescimento de filmes finos a partir de precursores em fase líquida é conhecida como "*dip-coating*" (Figura 9). Neste processo tem-se que o material a ser recoberto é mergulhado verticalmente na solução contendo o precursor para depois de um certo tempo retira-lo. Para que tenha bom acabamento superficial e deposição homogênea, o processo de inserção e retirada do substrato na solução deve ser realizado com velocidade controlada e constante e sem

nenhum tipo de vibração ou interferência externa. O tempo de permanência do material na solução também é um fator de controle importante. (OLIVEIRA e ZARBIN, 2005).

Métodos de *dip-coating* já é uma técnica bem aceita no mercado em diversas áreas e processos para recobrimentos em biomateriais já foram realizados por esse método. Um exemplo deles é a de recobrimento de peças Ti por uma solução de gelatina e TiO₂ para uma dispersão mais homogênea de óxidos nas superfícies do material (ZHANG, 2013)

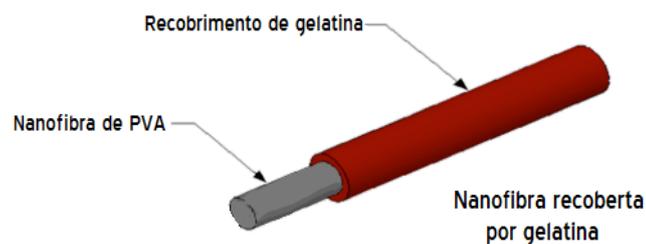
Figura 9: Esquema do processo de Dip-Coating com as etapas de inserção, retirada, deposição e evaporação de solvente



Fonte: <http://www.dip-coater.com/english/about_dip_coating.html>

Neste trabalho o processo de *dip-coating* foi adaptado para revestir as nanofibras de PVA através de um banho de gelatina. Uma vantagem é que a gelatina é solúvel em água, o que faz com que resíduos de seu solvente não comprometam a biocompatibilidade do material. Entretanto utilizar a água como solvente para a solução de gelatina representa também um desafio a ser superado, uma vez que o PVA também é solúvel em água, e o contato com este solvente pode comprometer a estrutura das nanofibras durante o processo de recobrimento. O modelo das nanofibras recobertas por gelatina esperado pode ser visto na Figura 10.

Figura 10 – Estrutura de nanofibras de PVA recoberta com gelatina desejada



Fonte: Próprio autor.

4 MATERIAIS E MÉTODOS

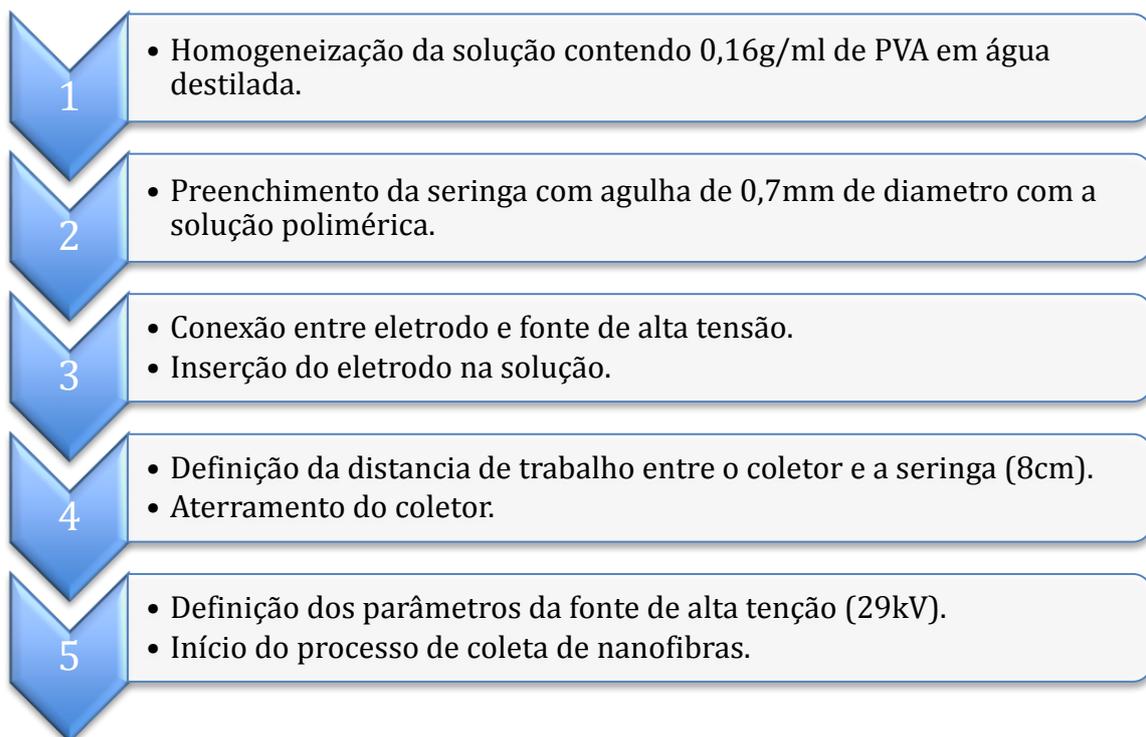
4.1 Materiais

- Água destilada;
- PVA Cevol 205, Basf, com Hidrólise 88% e Mw entre 31000 e 50000;
- Gelatina de viscosidade (6,66%) 26 -37 mPs, e granulometria de 30 mesh;
- Balança de precisão Bel Cienlab
- Agitador magnético IKA C-MAG HS 7.
- Seringa descartável de 25ml com agulha de 0,7mm de diâmetro;
- Rolha de borracha com eletrodo de cobre no centro para induzir corrente na solução;
- Fonte de alta tensão InstrutempHipotTester;
- Coletor de diâmetro 12cm e comprimento 21cm com superfície de latão revestido com folha de alumínio para coleta de amostras.

4.2 Preparo das nanofibras de PVA através do método de eletrofição

A seguir temos na Figura 11 o fluxograma utilizado para a produção das nanofibras.

Figura 11: Fluxograma de produção das nanofibras.



Fonte: Próprio autor.

O método utilizado para a produção das nanofibras foi a eletrofiação. Inicialmente foi preparada uma solução de PVA de concentração de 0,16g/ml. Para o preparo da solução foram pesados 1,6 gramas de PVA numa balança Bel Cienlab e à este foram adicionados 10ml de água destilada. Em seguida a solução foi agitada com intensidade moderada e mantida a uma temperatura igual a 50°C durante 20 minutos no agitador magnético IKA C-MAG HS 7. Após, a solução assumir um caráter homogêneo com a dissolução de todos os grãos poliméricos realizou-se a transferência da mesma para uma seringa com, agulha de 0,7mm, e um eletrodo de cobre em seu interior (Figura 12).

Figura 12 – Seringa e coletor do equipamento de eletrofiação.



Fonte: Próprio autor.

Para dar início ao processo de eletrofiação aplicou-se uma cobertura de papel alumínio sobre a superfície do coletor para facilitar a coleta. Sobre a lamina de papel alumínio foram colocadas 3 tiras finas de papel alumínio para facilitar o desprendimento da película de nanofibras.

Após a aplicação do recobrimento e aterramento do coletor a distância de 8cm foi estabelecida entre o tubo capilar (agulha de 0,7mm de diâmetro) e coletor, então fonte de alta tensão Instrutemp Hipot Tester (Figura 13) foi ligada a uma tensão de 29kV. Cada coleta levava cerca de 3 horas para que pudesse ser formado um filme espesso de nanofibras de PVA (quanto mais espesso o filme, mais fácil de destacar da folha de alumínio e de realizar os banhos em gelatina).

Após a formação do filme a amostra era destacada da folha e armazenada em um recipiente fechado com sílica gel para evitar sua degradação e perda de orientação pela umidade do ar.

Figura 13 – Fonte de alta tensão Instrutemp Hipot Tester



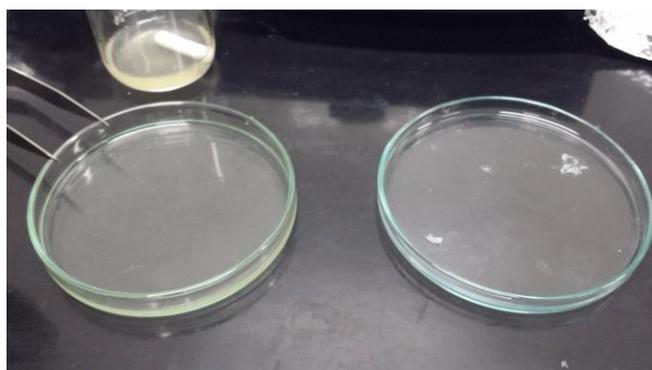
Fonte: Próprio autor.

4.3 Preparo do banho de gelatina

Foram testadas 3 soluções de 10ml com 80%, 70% e 60% em volume de álcool etílico em água para verificar a solubilidade de 0,5g gelatina em cada uma delas. Apenas a solução com 60% de álcool apresentou boa solubilidade, nas demais a gelatina solubilizou pouco ou insatisfatoriamente.

Após a escolha da solução de recobrimento esta foi aquecida a temperatura de 40°C e colocada então em uma placa de petri onde seria realizado o banho de gelatina das fibras e em outra placa foi colocado álcool etílico 95% (Figura 14).

Figura 14 – Placa de petri contendo solução de gelatina (a esq.) e contendo álcool 95% (a dir.)



Fonte: Próprio autor.

Foram realizados dois processos de recobrimento. O primeiro, denominado n-PVA GA, mergulhando as nanofibras de PVA primeiro no banho de gelatina de forma rápida e logo em seguida no álcool para reduzir a concentração de água e evitar a degradação das fibras. O segundo, denominado n-PVA AGA, foi feito mergulhando primeiramente as nanofibras de PVA na solução de álcool etílico para criar um ambiente de proteção das suas fibras antes de realizar os mesmos passos do primeiro procedimento (de recobrimento na solução de gelatina e lavagem em álcool).

Após recobertas as amostras foram colocadas em uma estufa a 35°C por 24h para secagem e armazenadas em recipientes com sílica gel para evitar sua degradação.

O método de revestimento foi baseado na imersão das amostras de n-PVA em uma solução de gelatina. Inicialmente foi realizado um teste para avaliar a solubilidade das nanofibras de PVA buscando-se definir o solvente da solução de revestimento. O solvente escolhido deve solubilizar a gelatina, porém não pode solubilizar o PVA. Considerando que o material produzido será utilizado como biomaterial, optou-se pela utilização de solventes não tóxicos, o que restringiu bastante as possibilidades. Sendo assim, o maior desafio encontrado no presente trabalho foi o preparo uma solução de gelatina para recobrir as fibras. A água foi a primeira opção de solvente, tendo em vista que a boa solubilidade da gelatina, porém a alta solubilidade do PVA em água impediu o uso desse solvente puro. O etanol surgiu como opção, já que a solubilidade do PVA neste solvente é baixa, porém a solubilidade da gelatina também é baixa. Sendo assim, optou-se pela utilização de uma mistura água-etanol contendo a menor quantidade possível de água. A escolha da proporção água-etanol igual a 60% v/v de etanol foi definida pela capacidade dessa mistura solubilizar 0,5g gelatina. As soluções de concentração volumétrica de etanol maior que 60% não foram capazes de promover a solubilização da gelatina.

Foram propostos ainda dois processos de recobrimento. O primeiro, denominado GA, mergulhando as nanofibras no banho de gelatina de forma rápida e logo em seguida no álcool para reduzir a concentração de água e evitar a degradação das fibras. O segundo, denominado AGA, mergulhando as nanofibras primeiramente na placa com álcool para criar um ambiente de proteção das suas fibras antes de realizar os mesmos passos do primeiro procedimento (de recobrimento na solução de gelatina e lavagem em álcool). Os resultados obtidos encontram-se discutidos nas próximas seções.

4.4 Caracterização

4.4.1 Microscopia Eletrônica de Varredura

As microscopias eletrônicas de varredura (MEV) foram feitas em um microscópio SHIMADZU SSX-550 Superscan utilizando uma carga de 15kV. Nele imagens ampliadas a 1000x, 2000x e 4000x das amostras de n-PVA, n-PVA GA e AGA foram capturadas para análise posterior em computador com o auxílio de um software de análise de imagens. As amostras foram douradas para possibilitar a condutividade elétrica necessária para o bom funcionamento do equipamento.

4.4.2 Espectroscopia na região do infravermelho com transformada de Fourier

Os espectros na região do infravermelho com transformada de Fourier (FTIR) foram obtidos pelo método de reflexão total atenuada (ATR) utilizando o espectrofotômetro SHIMADZU IRPrestige-21 para as amostras de n-PVA, n-PVA GA e AGA. A faixa de trabalho estabelecida foi de 4000 a 400 cm^{-1} . As amostras para este ensaio precisavam estar acima de 10mg, portanto amostras maiores foram fragmentadas com o auxílio de duas pinças (para se evitar contaminações), pesadas até valores próximos a 11mg, armazenadas e entregues ao laboratório.

4.4.3 Calorimetria diferencial de varredura

As análises de calorimetria diferencial de varredura (DSC) foram feitas com o auxílio de um calorímetro SHIMADZU DSC-60 para as amostras de n-PVA, n-PVA GA e AGA. A faixa de temperatura do ensaio foi de 30°C a 250°C com uma taxa de aquecimento de 5°C/min. Pesou-se amostras já fragmentadas até valores próximos a 8mg (uma vez que a faixa ideal de operação do equipamento é dado para amostras entre 5mg e 10mg), e uma vez pesadas as amostras foram armazenadas e enviadas ao laboratório.

4.4.4 Análise termogravimétrica

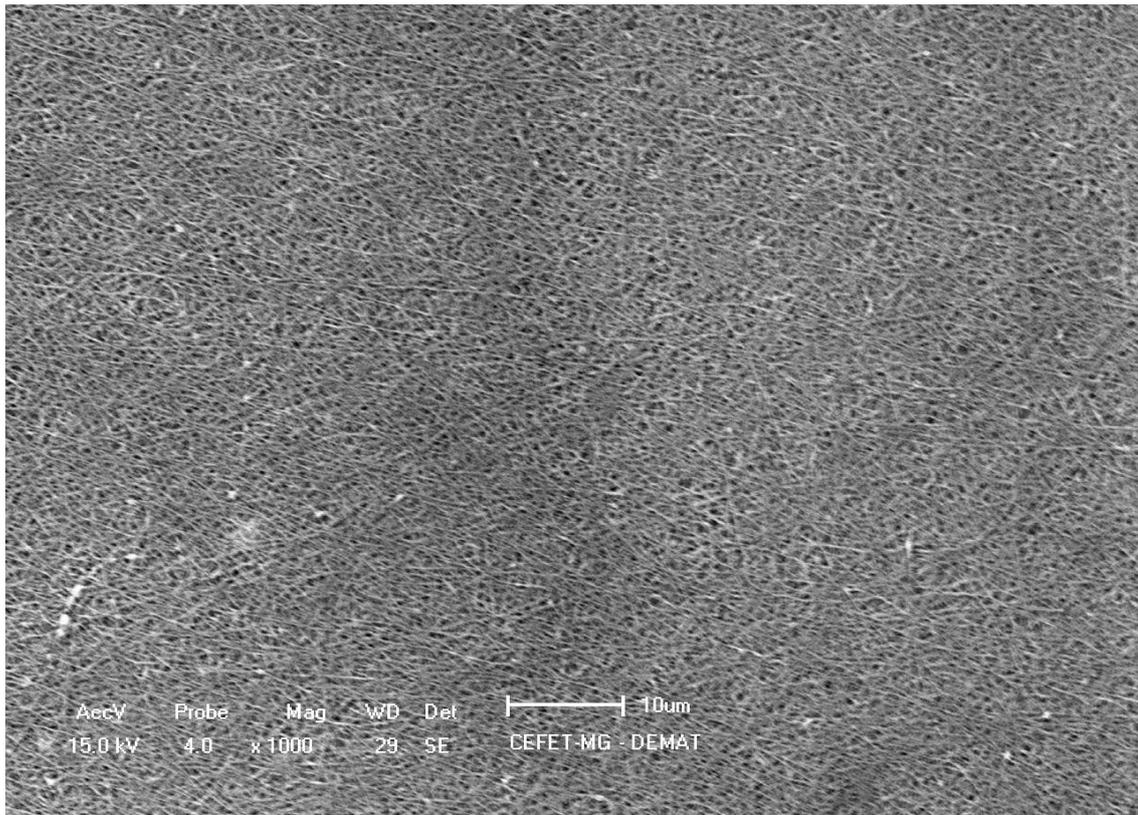
As análises termogravimétricas (TGA) foram feitas utilizando o equipamento SHIMADZU DTG-60H para as amostras de n-PVA, n-PVA GA e AGA. A faixa de temperatura do ensaio foi de ambiente a 600°C a uma taxa de aquecimento de 10°C/min. Para esta análise havia apenas a necessidade de uma massa mínima de 5mg. Sendo assim foram utilizados aproximadamente 6,5mg de cada amostra.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1 MEV

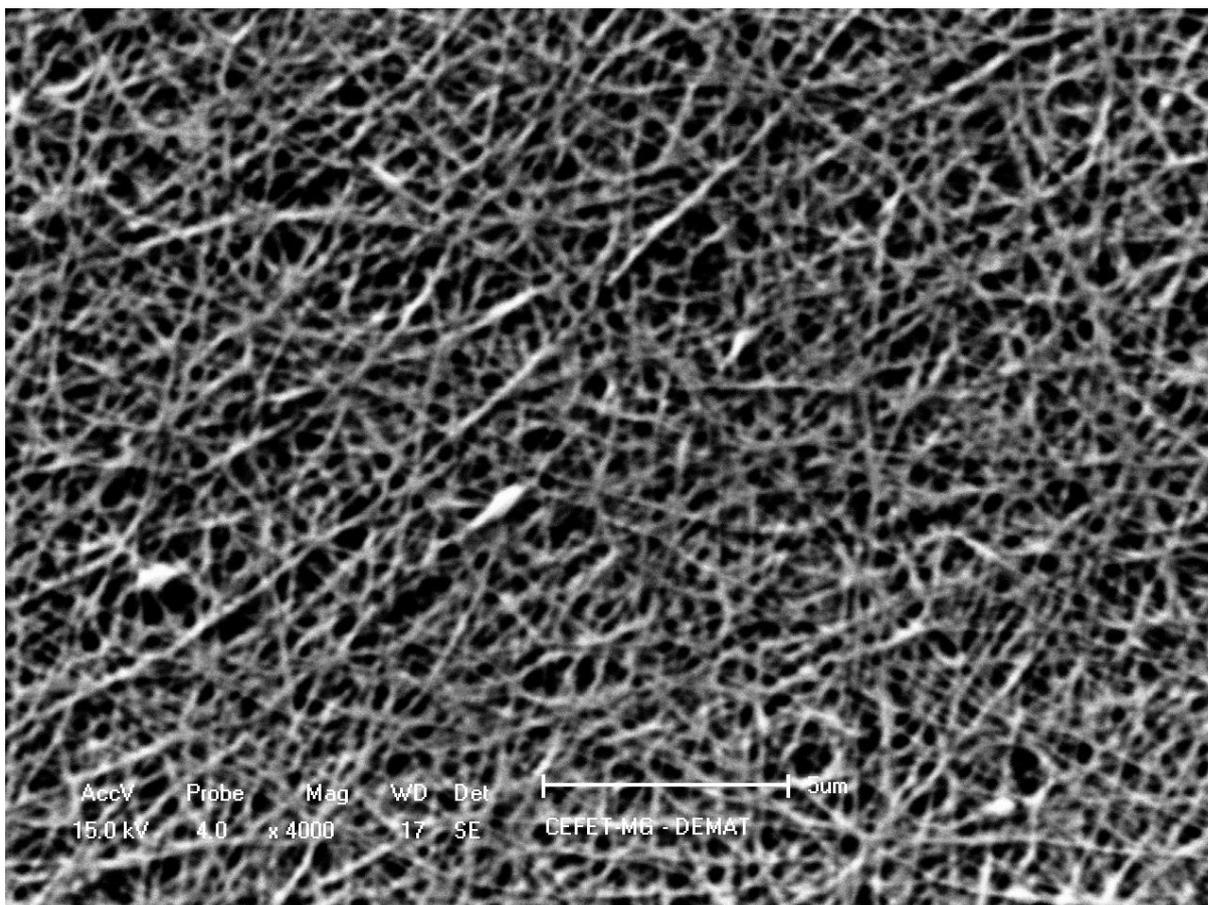
A caracterização através de MEV foi realizada para avaliar a morfologia das fibras de PVA, bem como avaliar a distribuição de tamanho destas fibras nas amostras de n-PVA. As imagens obtidas para as nanofibras são mostradas nas figuras 15 e 16.

Figura 15 – Estrutura das amostras de n-PVA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x



Fonte: Próprio Autor

Figura 16 – Estrutura das amostras de n-PVA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x

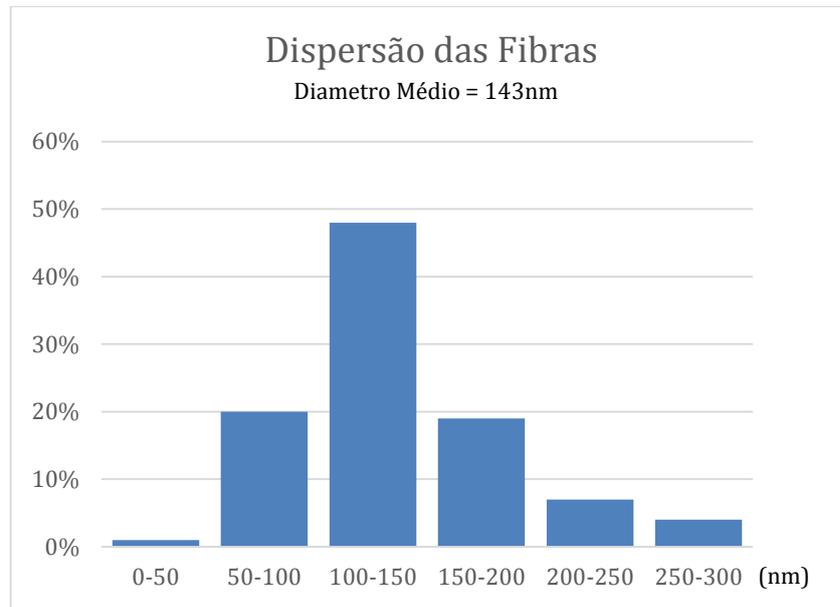


Fonte: Próprio Autor

Como pode ser observado nas figuras 15 e 16, a estrutura de nanofibras foi obtida. Para a análise de imagem e coleta de dados dos diâmetros das fibras foi utilizado o software VIAS da Computational Neurobiology and Imaging Center (CNIC). O espaço amostral foi de 100 fibras analisadas na Figura 16. O diâmetro médio das fibras obtido foi igual a 143nm. Observou-se ainda, através da análise gráfica de dispersão que há uma distribuição mais acentuada de nanofibras com diâmetro na faixa de 100nm a 150nm (48% do espaço amostral), como pode ser visto na Figura 17.

Estudos realizados revelam que nanofibras com diâmetro médio inferior a 100nm acabam fazendo com que o material se comporte como um filme compacto para as células, uma vez que elas tem dificuldade em penetrar nos espaços entre estas fibras. Estes estudos também mostram em situações semelhantes a formação de nanofibras através do processo de eletrofiação porém utilizando soluções menos saturadas e com agulhas de diâmetro inferior (0,4mm) para a obtenção de nanofibras mais espessas (YANG et al, 2011).

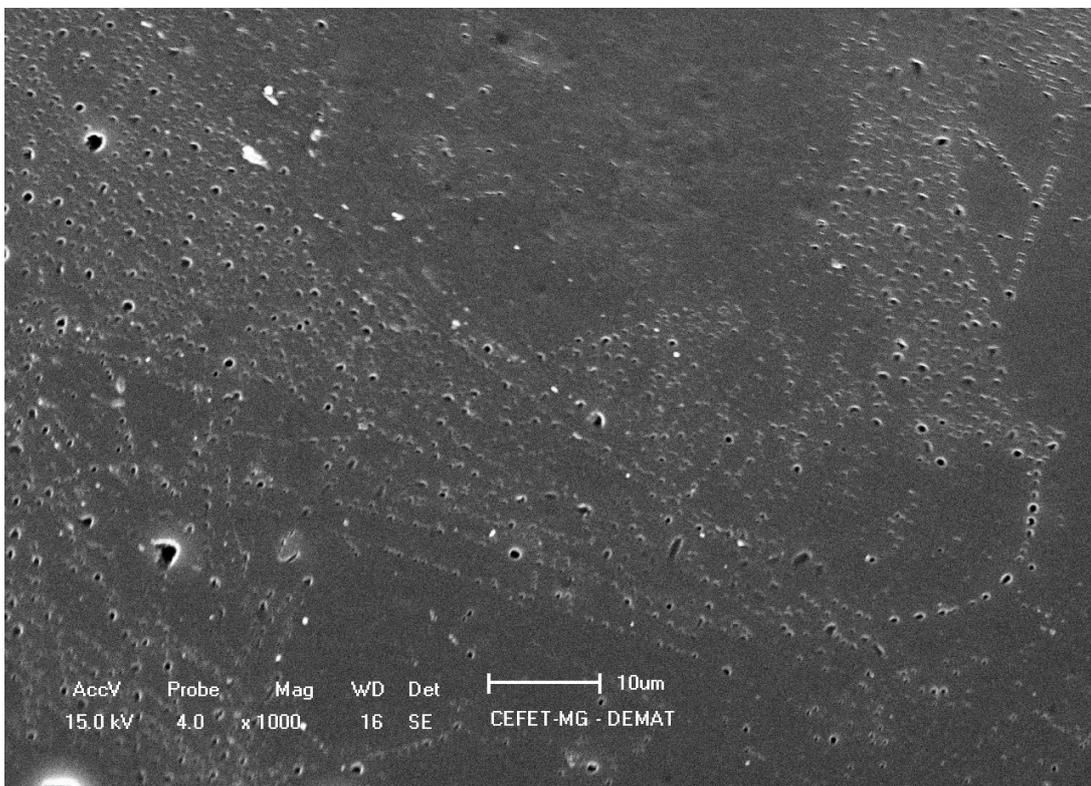
Figura 17 – Gráfico de dispersão das nanofibras de PVA.



Fontes: Próprio autor.

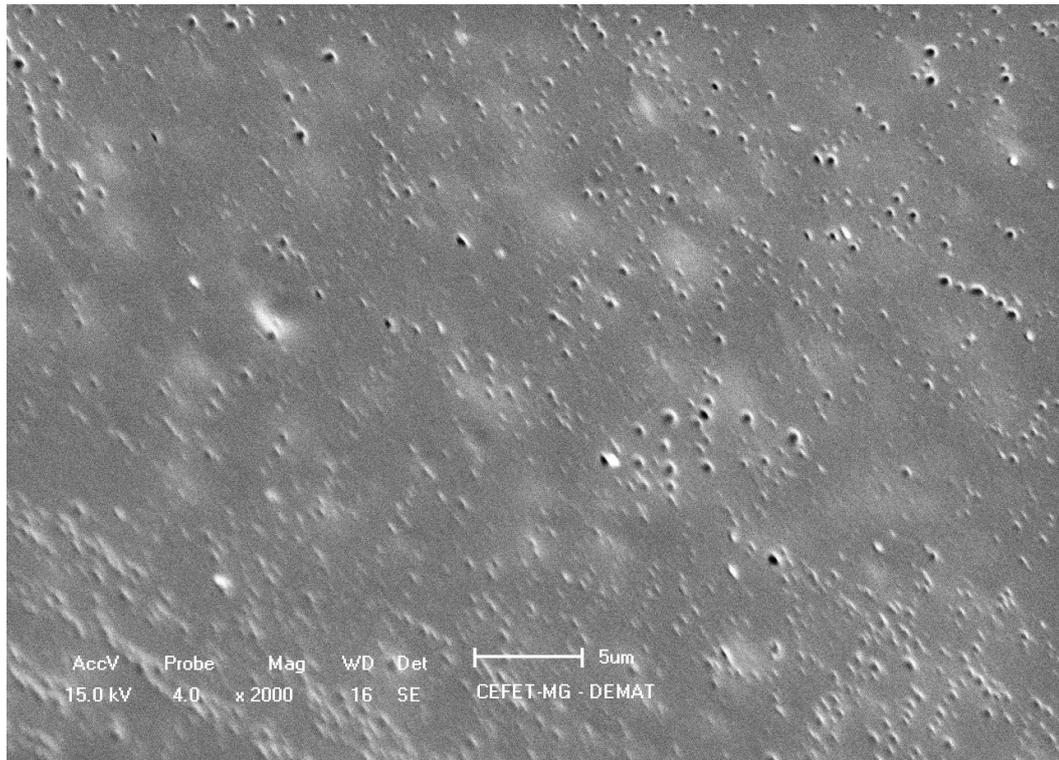
As imagens de MEV obtidas para as nanofibras após o revestimento com gelatina são mostradas das Figuras 18 a 23.

Figura 18 – Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x



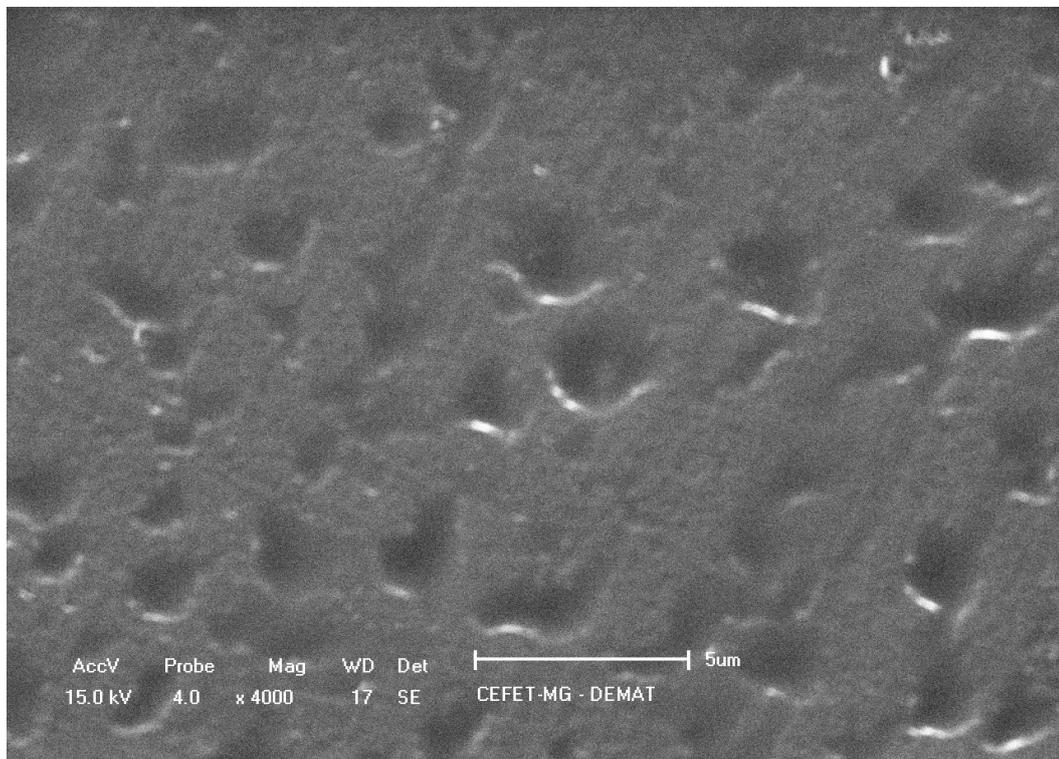
Fonte: Próprio autor

Figura 19 – Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 2000x



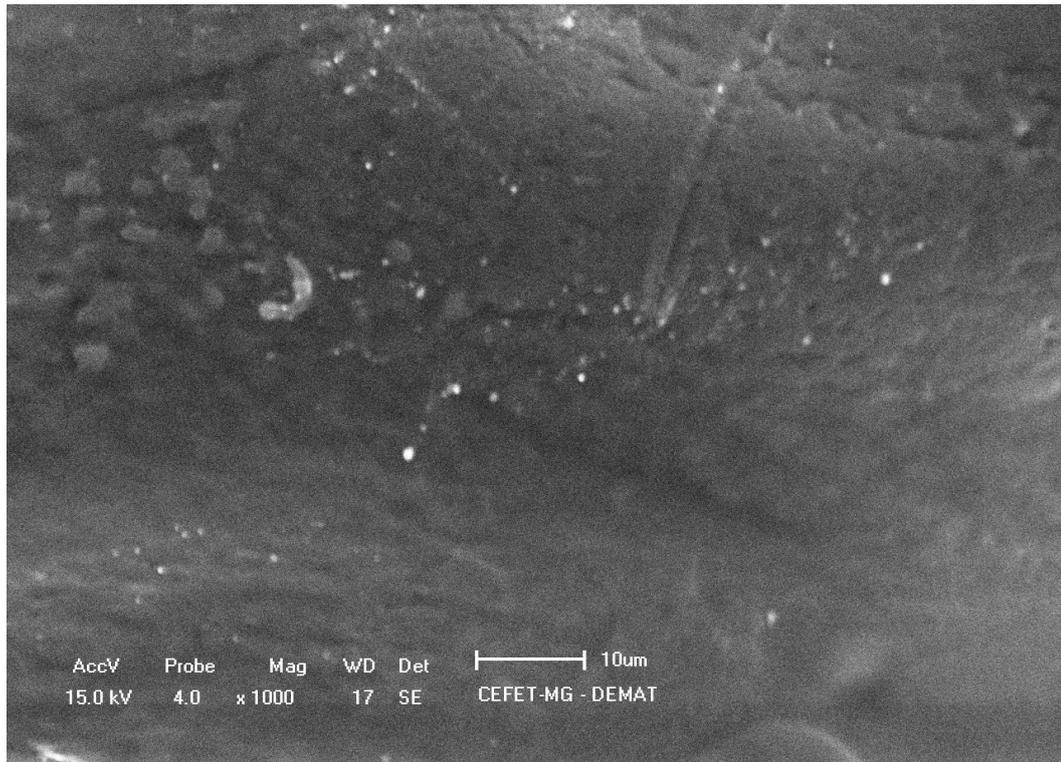
Fonte: Próprio autor

Figura 20 – Estrutura das amostras de n-PVA GA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x



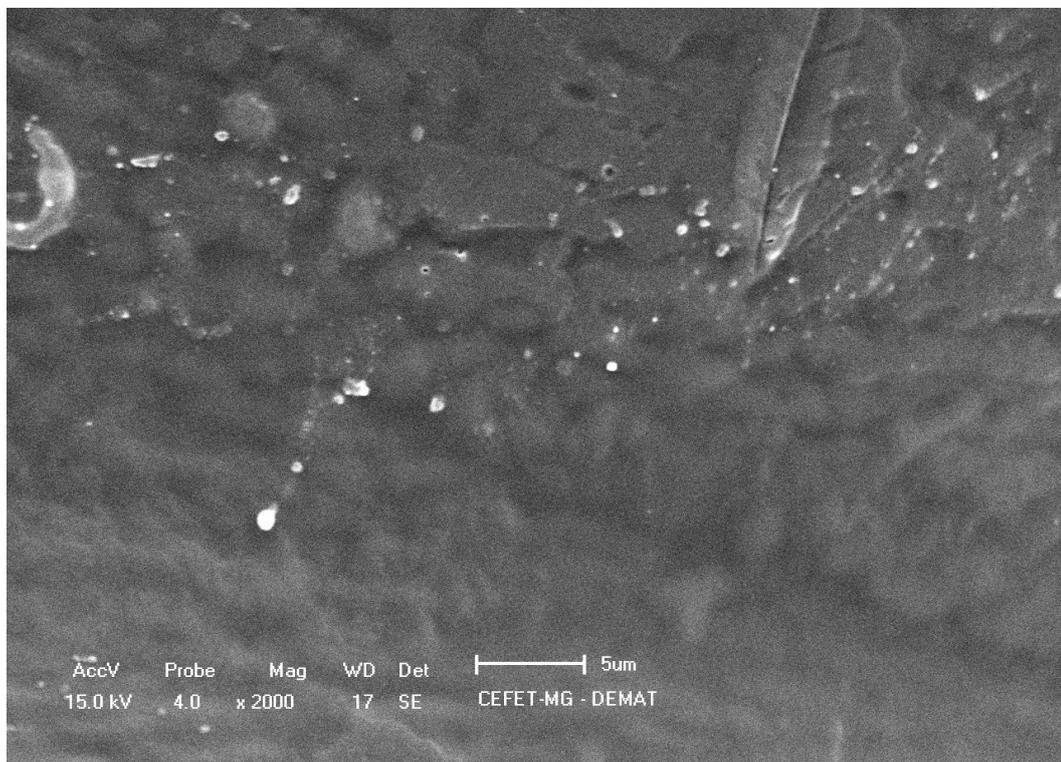
Fonte: Próprio autor

Figura 21 – Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 1000x



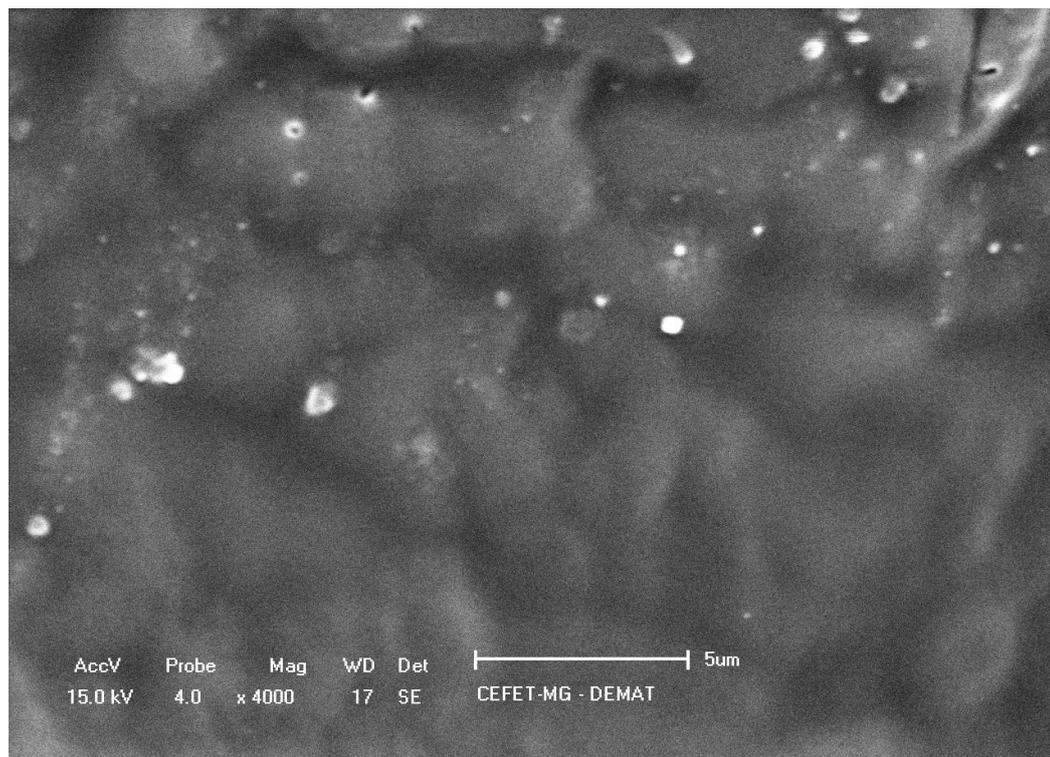
Fonte: Próprio autor

Figura 22 – Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 2000x



Fonte: Próprio autor

Figura 23 – Estrutura das amostras de n-PVA AGA registradas com uma ampliação do MEV de 4000x



Fonte: Próprio autor

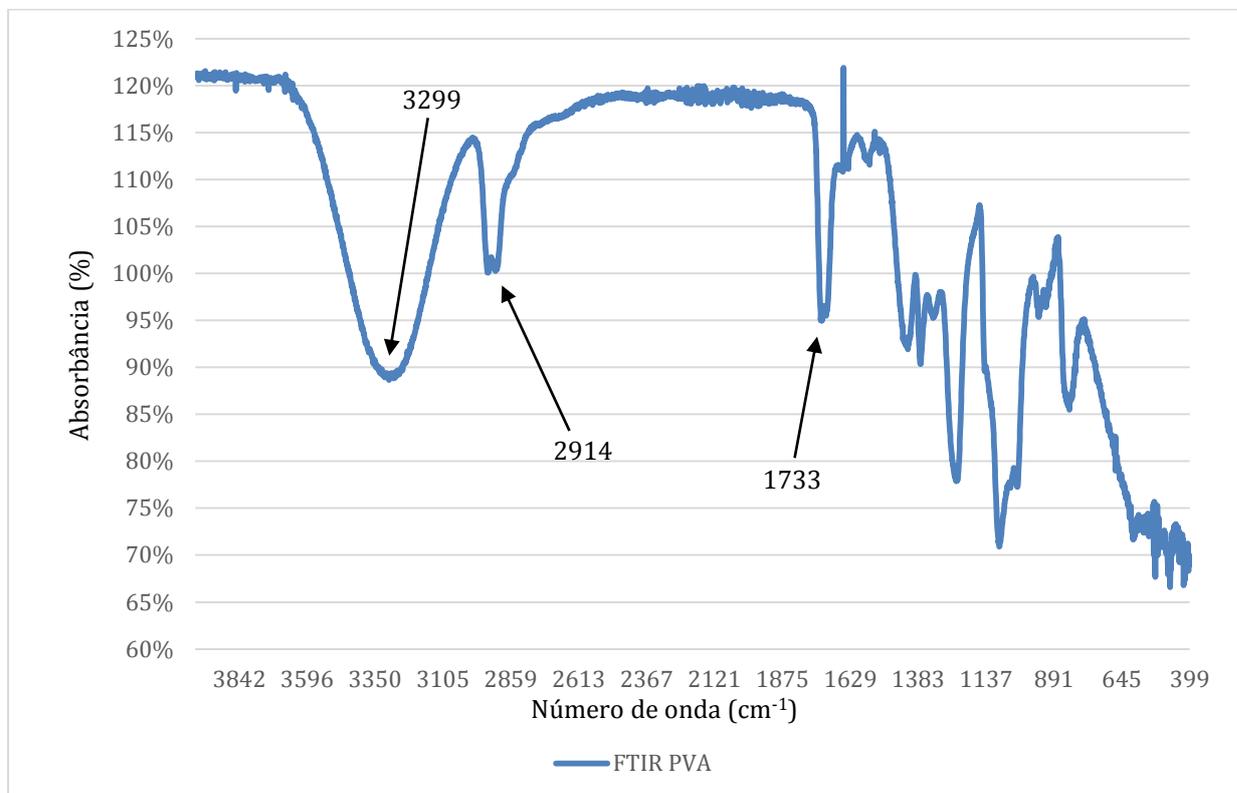
Observa-se que as amostras obtidas pelos processos GA e AGA apresentaram uma superfície totalmente revestida pela gelatina, perdendo a morfologia de nanofibras. Observa-se a formação de um filme na superfície do material, inicialmente fibroso. Isso se deve, provavelmente, à alta concentração de gelatina utilizada durante o recobrimento das fibras. A solução apresentou uma viscosidade alta que pode ter impossibilitado o escoamento da solução através da estrutura de nanofibras. Outra hipótese é que a solução tenha promovido a dissolução das nanofibras.

Foi observado também que a amostra obtida por meio do processo AGA apresentava uma superfície mais irregular que a amostra obtida pelo processo GA.

5.2 FTIR

O espectro FTIR obtido para as nanofibras de PVA são mostrados na Figura 24.

Figura 24 – Espectros FTIR para a amostra de n- PVA



Fonte: Próprio autor

Tabela 1 – Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA

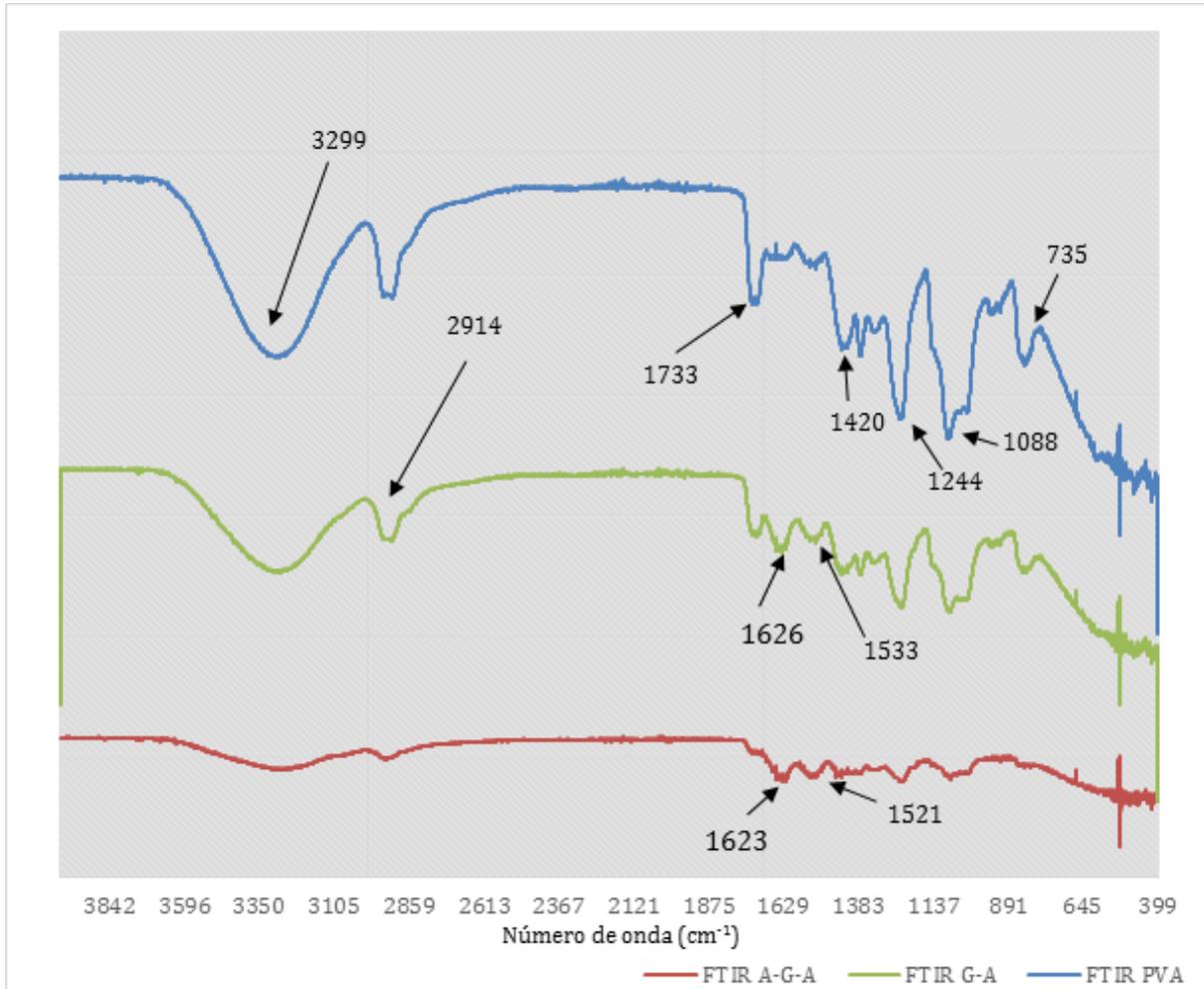
PVA	
Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuição
3299	O-H
2941	C-H
1733	C=O

Fonte: Próprio autor

A banda larga na região de 3000cm⁻¹ a 3500cm⁻¹, pode ser atribuída ao estiramento vibracional das ligações O-H, e o pico em 2914 cm⁻¹ pode ser atribuído ao estiramento vibracional da ligação C-H. O pico mais significativo em 1733 cm⁻¹ é atribuído ao estiramento vibracional das ligações C=O oriundas de resíduos de grupos carboxilas presentes devido às reações de hidrólise que ocorrem na transformação do poli(acetato de vinila) (PVAc) em poli(álcool vinílico) (PVA) (YANG e WU, 2011). Além destes temos também os picos de em 1420, 1244, 1088 e 735 referentes a CH₂ adjacente a carbonila, C-O de éteres, C-O de álcoois e presença de grupos etila respectivamente.

O FTIR obtido para as amostras revestidas com gelatina são mostrados na Figura 25.

Figura 25 – Espectros FTIR para a amostra de n- PVA, n-PVA GA e n-PVA AGA.



Fonte: Próprio autor

Tabela 2 – Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA AGA

AGA	
Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3285	O-H
2939	C-H
1635	C=O (carboxila)
1623	C=O (amida)
1521	N-H

Fonte: Próprio autor

Tabela 3 – Bandas de absorção na região do infravermelho obtidas para a amostra de n-PVA GA

GA	
Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Atribuições
3289	O-H
2914	C-H
1719	C=O (carboxila)
1626	C=O (amida)
1533	N-H

Fonte: Próprio autor

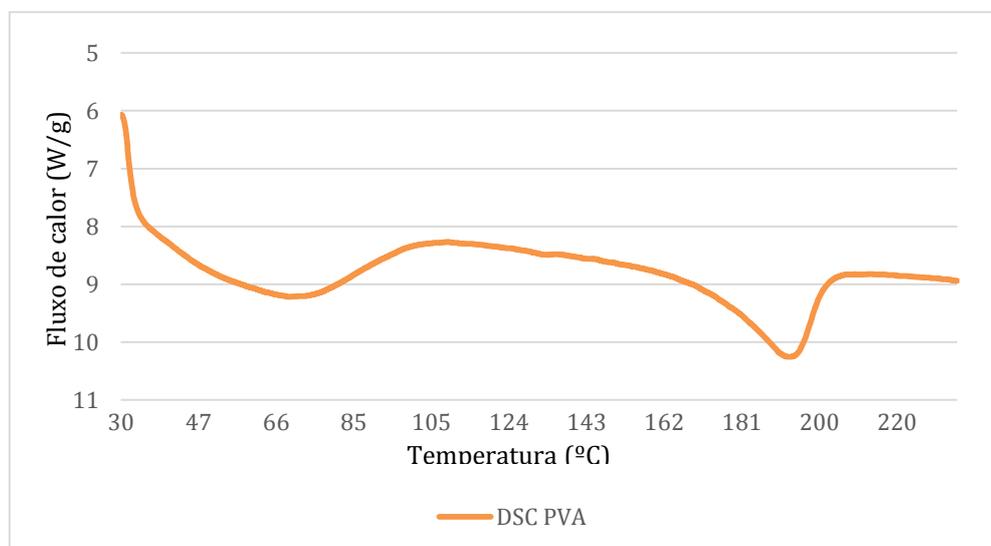
As amostras revestidas com gelatina apresentaram picos semelhantes aos observados nas amostras de PVA puro, no entanto tem-se a ocorrência de picos entre 1626cm⁻¹, referentes ao estiramento vibracional das ligações C=O de grupos amidas, e 1521cm⁻¹, referentes ao estiramento vibracional das ligações N-H (YANG e WU, 2011). Com isto temos um forte indicio de que gelatina e PVA encontram-se presentes no material.

Além disso pode-se perceber picos referentes aos grupos do PVA menos intensos e picos relativos à gelatina mais intensos nas amostras preparadas pelo método AGA, o que pode ser indicio uma maior deposição de gelatina na superfície deste tipo de amostra.

5.3 DSC

Os termogramas gerados (endodown) pela calorimetria diferencial de varredura (DSC). Na Figura 26 está representado o termograma da amostra n-PVA.

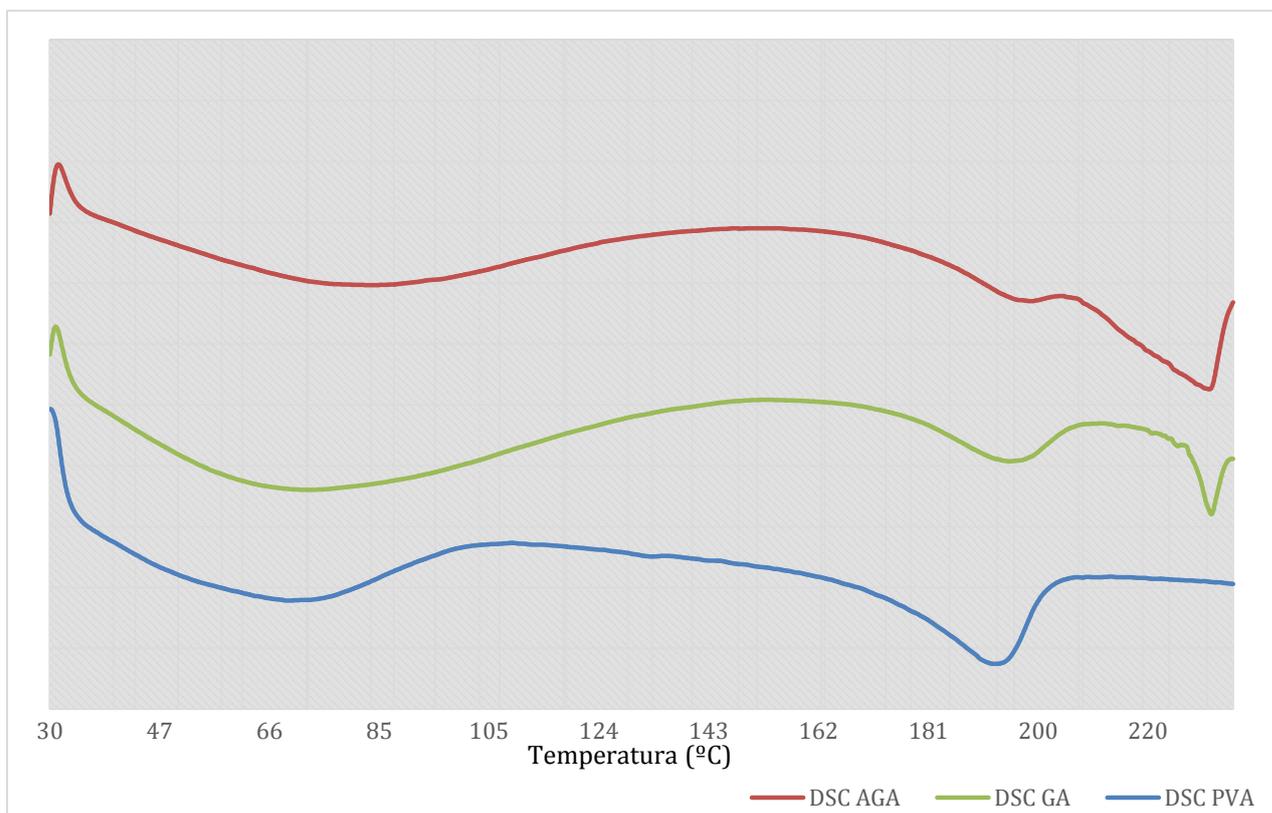
Figura 26 – Termograma DSC para a amostra n-PVA



Fonte: Próprio autor

O resultado de DSC mostra a ocorrência de dois eventos principais que podem ser atribuídos à temperatura de transição vítrea do PVA no pico registrado em 69,25° e outro pico em 192,9°C, atribuído à temperatura de fusão do PVA.

Figura 27 – Termograma DSC para as amostras de n-PVA, n-PVA GA e n-PVA AGA.



Fonte: Próprio autor.

Os resultados de DSC obtidos para as amostras revestidas com gelatina quando comparados com os da amostra de n-PVA sem revestimento (Figura 27) mostram a ocorrência de quatro eventos principais que podem ser atribuídos às temperatura de transição vítrea (T_g) e temperatura de fusão (T_m) do PVA e da gelatina. Observa-se que o pico atribuído à T_g do PVA que ocorre em 69,25°C na amostra n-PVA foi deslocado para 72,45°C e 82,94°C nas amostras n-PVA GA e n-PVA AGA, respectivamente. Isto ocorre devido à T_g da gelatina ocorrendo em valores próximos a 82°C o que poderia causar um leve deslocamento no pico (GARCIA ET AL, 2014). Outra explicação para estes picos seria também a de presença de umidade nas amostras que poderia gerar picos com este formado característico.

O DSC mostra ainda que a T_m do PVA nas amostras n-PVA GA e n-PVA AGA foi observada em 195,57°C e 199,01°C. Neste caso, observa-se também um deslocamento da T_m do PVA para valores mais elevados, o que também pode ser atribuído aos valores captados pelo aparelho,

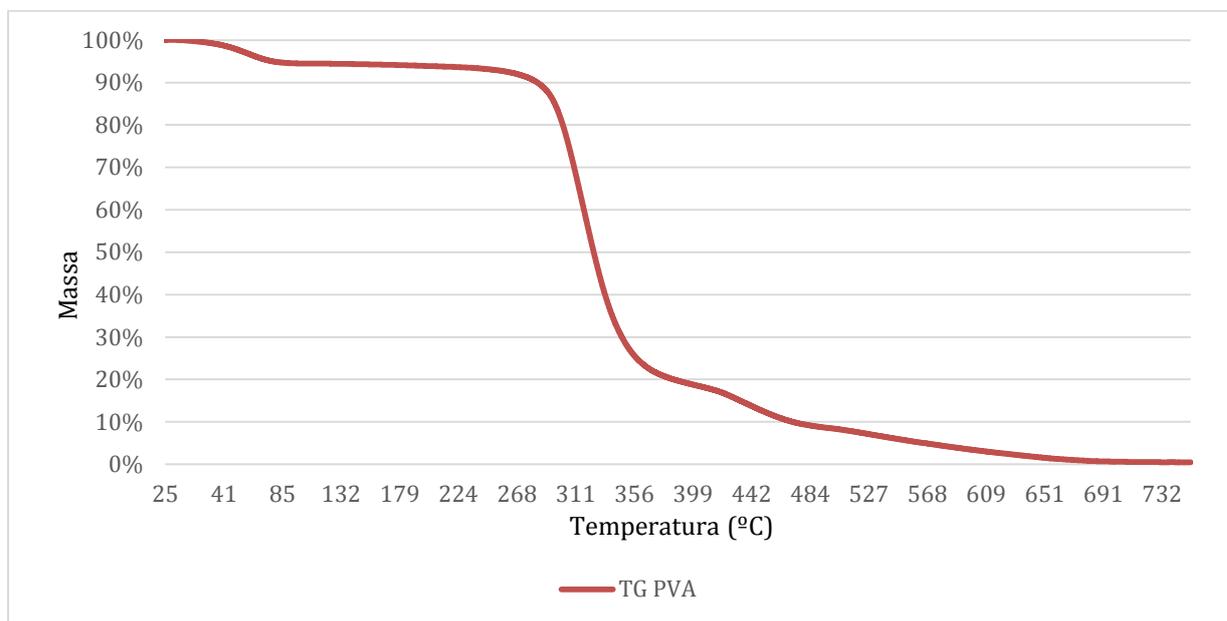
referentes à gelatina, causarem esta alteração. O pico endotérmico observado nas temperatura de 231,54°C e 231,06°C para as amostras n-PVA GA e n-PVA AGA pode ser atribuído à temperatura de fusão da gelatina, comprovando a presença desta molécula nas amostras.

A partir das análises dos termogramas podemos então confirmar a presença de gelatina nas amostras de n-PVA GA e n-PVA AGA uma vez que o pico característico da T_m da gelatina aparece em temperaturas próximas ao seu valor esperado de 225°C e o deslocamento do primeiro pico pode ser observado (GARCIA ET AL, 2014). Pode ser observado também que a intensidade do primeiro e do segundo pico em AGA são menos intensos que em GA e que o terceiro pico por sua vez é mais intenso em AGA que em GA, o que indica uma maior deposição nas amostras obtidas pelo processo AGA.

5.4 TGA

O resultado TGA obtido para a amostra n-PVA está representado na Figura 28.

Figura 28 – Curva de TGA para a amostra de n-PVA.



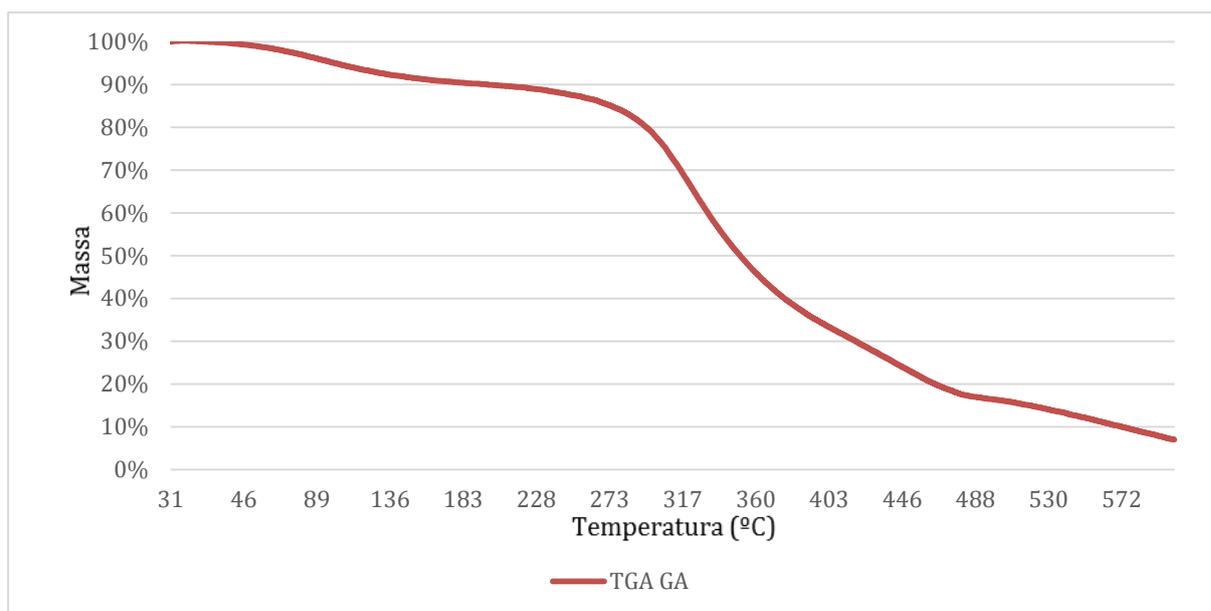
Fonte: Próprio autor.

Os dados coletados através da análise das curvas de TG mostram que para a amostra de PVA (Figura 28) ocorre uma primeira perda de massa de aproximadamente 6% na faixa de 30°C a 100°C devido à evaporação de água contida na amostra. A segunda perda foi de 73% e pode ser observada na faixa de temperatura de 275°C a 380°C seguida por uma perda de 12% na faixa de 380°C a 480°C correspondentes à degradação da nanofibras de PVA. Os 9% de massa

restante foram degradados de forma constante a partir dos 480°C restando apenas 3% de massa ao atingir 600°C. Estes dados estão de acordo com o perfil de degradação térmica do PVA sugeridos pelo fabricante e pela literatura (ZEYTUNCUA, 2014).

A Figura 29 apresenta a curva TGA para a amostra n-PVA/GA.

Figura 29 – Curva de TGA para a amostra de nanofibras n-PVA GA.



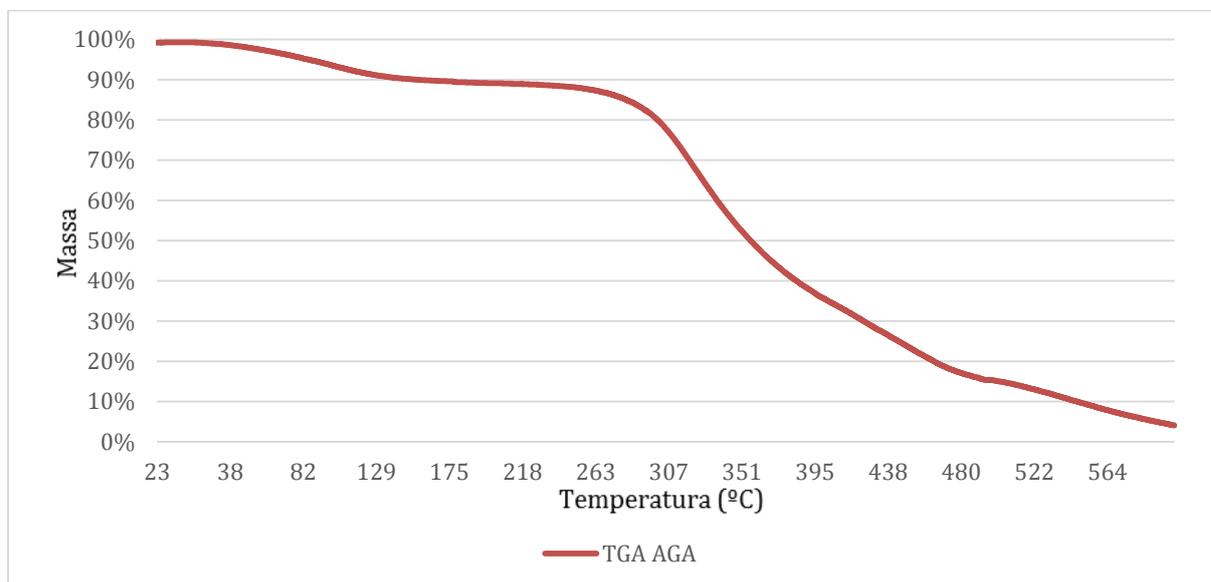
Fonte: Próprio autor.

Na curva encontrada para a amostra de nanofibras recoberta por gelatina pelo processo GA (Figura 29) podemos observar a primeira perda de massa de aproximadamente 10% ocorrendo na faixa de 30°C a 180°C devido à evaporação de água contida na amostra. A segunda perda foi de 51% e pode ser observada na faixa de 240°C a 380°C seguida por uma perda de 21% na faixa de 380°C a 480°C, correspondentes à degradação das nanofibras de PVA e da gelatina. O material restante foi degradado (perda de 11% da massa) de forma constante a partir dos 480°C restando 7% de massa ao atingir 600°C.

Estes resultados estão de acordo com o perfil esperado, tendo em vista que a degradação térmica da gelatina ocorre em uma faixa maior que a do PVA, uma vez que suas moléculas são mais complexas o que leva a uma perda de massa menos abrupta com o aumento de temperatura (WAY, 2013). A perda de água até temperaturas mais elevadas pode ser explicada pela estrutura mais compacta da amostra de n-PVA GA o que teria feito com que as moléculas de água encontrassem uma maior dificuldade em sair do material.

A Figura 30 apresenta a curva TGA para a amostra n-PVA/AGA.

Figura 30 – Curva de TGA para a amostra de nanofibras de n-PVA AGA.



Fonte: Próprio autor.

Na curva encontrada para a amostra de nanofibras recoberta por gelatina pelo processo AGA (Figura 30) podemos observar a primeira perda de massa de aproximadamente 11% na faixa de 30°C a 180°C devido à evaporação de água adsorvida na amostra. A segunda perda foi de 48% e pode ser observada na faixa de 240°C a 380°C (a ocorrência de um início de degradação a temperaturas mais baixas para estas amostras se deve ao fato da gelatina apresentar uma leve degradação nesta faixa de 240°C a 280°C (WAY, 2013) seguida por uma perda de 24% na faixa de 380°C a 480°C, correspondentes à degradação das nanofibras de PVA e da gelatina. Os 17% de massa restante foram degradados de forma constante a partir dos 480°C restando apenas 4% de massa ao atingir 600°C.

Estes resultados também estão de acordo com o perfil esperado pelos mesmos motivos apresentados para a amostra de n-PVA AGA.

A análise das curvas de TG sugerem uma maior deposição de gelatina nas amostras obtidas a partir do processo AGA do que nas obtidas por GA, uma vez que uma queda menos acentuada no intervalo de 240°C a 380°C quando comparado com a amostra de n-PVA sem recobrimento, podem servir de indício para a intensidade da deposição de gelatina nestas amostras. Outro evento que contribui para esta conclusão é a maior perda de massa no intervalo de 380°C a 480°C, que no PVA puro é de apenas 12% e se intensifica nas amostras recobertas com gelatina, indicando uma maior perda de massa neste intervalo oriunda da gelatina presente.

6 CONCLUSÃO

As nanofibras de PVA foram obtidas através do método de eletrospinação apresentando um diâmetro médio igual a 143nm. As imagens de MEV mostram uma distribuição de diâmetro das nanofibras na faixa de 50nm a 300nm, sendo que a distribuição mais acentuada de nanofibras encontra-se na faixa de 100nm a 150nm. A caracterização por FTIR confirma que a composição das nanofibras é o polímero PVA. As análises TG e DSC também indicam que na amostra n-PVA somente moléculas do polímero PVA estão presentes.

O método de revestimento adotado não se mostrou muito adequado para a obtenção de nanofibras de PVA revestidas com gelatina. As imagens de MEV mostraram que a gelatina promove uma cobertura total da superfície fazendo que o material não apresente mais a estrutura de nanofibras. Isso se deve, provavelmente, à alta concentração de gelatina utilizada durante o recobrimento das fibras. Para se obter a estrutura mais próxima da desejada talvez fosse interessante utilizar concentrações baixas de gelatina obtendo-se uma solução menos viscosa capaz de penetrar com maior facilidade através das finas estruturas de nanofibras.

A caracterização realizada através das técnicas de FTIR, DSC e TGA comprovam a incorporação da gelatina na estrutura de nanofibras de PVA. Os resultados também mostram que os materiais obtidos pelo processo de recobrimento AGA (n-PVA/AGA) tiveram uma maior deposição de gelatina, sugerindo uma maior interação desta com as nanofibras de PVA. Assim sendo, mesmo a estrutura desejada não tendo sido obtida, foi possível avaliar dois métodos de recobrimento para as nanofibras e propor mudanças na rota de recobrimento para trabalhos futuros.

7 SUGESTÃO PARA TRABALHOS FUTUROS

- Estudos com recobrimento utilizando baixas concentrações de gelatina
- Estudos da estrutura interna do material formado após o recobrimento para avaliar se as estruturas de nanofibras foram mantidas no interior.
- Estudos das propriedades mecânicas do material obtido para avaliar a possível utilização desse material como um compósito de gelatina reforçado com nanofibras de PVA.
- Analisar possíveis aplicações para o material desenvolvido.

REFERÊNCIAS

LANZA, R. Biodegradable Polymer. **Principles of Tissue Engineering, Third Edition**, p. 3-14 e 327-329, 2007

BIASOTTO M. E. **Introdução a polímeros, 2a. edição**, 2004.

ARANHA, I. B.; LUCAS E. F. **Poli(Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo**, São Carlos: 2001. Disponível em: <http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0104-14282001000400007>

SILVA, T. F.; PENNA, A. L. B. Colágeno: características químicas e propriedades funcionais, **Revista do Instituto Adolfo Lutz**, v. 71, n. 3, p. 530-539, 2012. Disponível em: <<http://hdl.handle.net/11449/122273>>

BARBANTI S. H.; ZAVAGLIA, C. A.; DUEK E. A. **Polímeros Bioreabsorvíveis na Engenharia de Tecidos**, São Paulo: 2005.

FREED, L. E.; MARQUIS, J. C.; NOHRIA, A.; EMMANUAL, J.; MIKOS, A. G.; LANGER, R. **Journal of Biomedical Material Research**, v.27, p.11, 1993

GARCIA J. P. D.; HSIEH M. F.; DOMA B. T.; PERUELO D. C; CHEN I. H.; LEE H. M. **Synthesis of Gelatin- γ -Polyglutamic Acid-Based Hydrogel for the In Vitro Controlled Release of Epigallocatechin Gallate (EGCG) from *Camellia sinensis***. 2014. Disponível em: <<http://www.mdpi.com/2073-4360/6/1/39>>

GUERRINI L. M.; BRANCIFORTI M. C.; BRETAS R. E. **Eletrofiação do poli (álcool vinílico) via solução aquosa**, São Carlos: 2006

WANG G. J.; HO K. H.; HSUEH C. C. **Biodegradable Polylactic Acid (PLA) Microstructures for Scaffold Applications**. Itália: 2007

KLOUDA L.; VAZ C. M.; MOL A.; BAAIJENS F. P.; BOUTEN C. V. Effect of biomimetic conditions on mechanical and structural integrity of PGA/P4HB and electrospun PCL scaffolds. **Journal of Materials Science: Materials in medicine**, v.19 p. 1137-1144, 2008

SOUSA E.; MOTISUKE M.; BERTRAN C. A. **Obtenção e caracterização de espumas de cimento de fosfato de cálcio: avaliação dos métodos de emulsão e gelcasting.** São Paulo: 2012. Disponível em: < http://www.scielo.br/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S0366-69132012000400014 >

CABRAL E. L. **Síntese de nanofibras poliméricas por diversas técnicas para uso na área médica.** Rio Grande do Sul: 2009.

JUNIOR O.; ABUANA H. **Estudo da descelularização tecidual na produção de arcabouços biológicos para enxertos.** Rio Grande do Sul: 2013

AZEVEDO M. M. **Nano-esferas e a Liberação Controlada de Fármacos.** São Paulo: 2002

KAUR I.; BHATI P.; SHARMA S. Radiation induced synthesis of (gelatin-co-PVA)-g-poly (AAc) copolymer as wound dressing material. **Advances in Materials Research**, v. 3, n. 4, p. 183-197, 2014

YANG C.; WU X.; ZHAO Y.; XU L.; WEI S. **Nanofibrous Scaffold Prepared by Electrospinning of Poly(vinyl alcohol)/Gelatin Aqueous Solutions**, Pequim: 2011

VASHISTH P.; NIKHIL K.; ROY P.; PRUTHI P. A.; SINGH R. P.; PRUTHI V. A novel gellan PVA nanofibrous scaffold for skin tissue regeneration. Fabrication and characterization. **Carbohydrate Polymers**, v. 136, p. 851-859, 2016

WAY D. V. **Estudo da Reação de Partículas de Gelatina para Aplicação na Liberação Controlada de Dixiclicina**, Rio de Janeiro, 2013

COSTA L. M. M.; BRETAS R. E. S.; GREGORIO R. **Caracterização de filmes de PVDF- β obtidos por diferentes técnicas**, São Carlos, 2009

KANTOVISKI A. R. **Materiais poliméricos, conceitos e definições**, Paraná, 2011

WANWEI UPDATED HIGH-TECH MATERIAL INDUSTRY COMPANY. **Dica de Leitura.** Disponível em: <<http://www.wanwei-pva.com/PVA-Usage.htm>>. Acesso em: 03 de Julho. 2016.

OLIVEIRA, A. R.; ZARBIN A. J. **Um procedimento simples e barato para a construção de um equipamento "dip-coating" para deposição de filmes em laboratório**, Curitiba, 2005.

ORÉFICE, R. L. **Biomateriais, Fundamentos e Aplicações**, Rio de Janeiro, 2012.

ZHANG, S. **Hydroxyapatite Coatings for Biomedical Applications**, p. 408, Nova York, 2013.

ZEYTUNCUA, B.; AKMANB, S.; YUCELC, O.; KAHRAMAND M. **Preparation and Characterization of UV-Cured Hybrid Polyvinyl Alcohol Nanofiber Membranes by Electrospinning**, Istanbul, 2014.