

TESTES PRELIMINARES DA INCORPORAÇÃO DE MATERIAL VITROCERÂMICO EM NANOFIBRAS POLIMÉRICAS DE PVDF OBTIDOS PELA TÉCNICA DA SOLUTION BLOW SPINNING

Gabriel C. Dias^{1,4}, Viviane O. Soares¹, Michael J. Silva^{2,4}, Lincon Zadorosny^{3,4}, Alex O. Sanches⁴, Luiz F. Malmonge⁴

1) Departamento de Ciências, Universidade Estadual de Maringá–Goioerê–PR, Brasil.

2) Coordenadoria de Curso de Engenharia de Energia, UNESP, Rosana, SP

3) Fundação Municipal de Educação e Cultura – Santa Fé do Sul–SP, Brasil

4) Departamento de Física e Química, Gpol, UNESP, Ilha Solteira–SP, Brasil.

Correos electrónicos: gcdias2@uem.br;soares.v.o@gmail.com; thelmaspc@hotmail.com; lincon_zad@yahoo.com.br; lexsanches@hotmail.com; fmal@dfq.feis.unesp.br.

RESUMO

O avanço científico nas mais diversas tem provocado um aumento considerável por exemplo na expectativa e na qualidade de vida da população, além de outras aplicações tecnológicas. A obtenção e otimização morfológica de nanofibras poliméricas para aplicações médicas tem recebido cada vez mais atenção na área da pesquisa, bem como suas técnicas experimentais de obtenção. Nesta primeira parte do trabalho, diferentes quantidades de partículas vitrocerâmicas, foram incorporadas em soluções de poli(fluoreto de vinilideno)–PVDF/Dimetilformamida–DMF, nas proporções de 10, 15, e 20% m/v. Nanofibras poliméricas foram produzidas com êxito a partir da técnica de fiação por sopro em solução. Análises de difratometria de raios-X (DRX) e espectroscopia de infravermelho (FTIR) confirmam a incorporação do biovidro na matriz polimérica. Micrografias obtidas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) mostraram a formação de nanofibras lisas e livres de rugosidade com diâmetro médio em torno de 240 nm. A incorporação das partículas não altera a estrutura da matriz PVDF e que o aumento de sua quantidade na matriz causou a um aumento do diâmetro das fibras obtidas.

Palavras-chave: PVDF, Vitrocerâmica, Fiação por Sopro de Solução, Nanofibras

ABSTRACT

The scientific advance in the most diverse has caused a considerable increase for example in the expectation and quality of life of the population, in addition to other technological applications. The obtaining and morphological optimization of polymer nanofibers for medical applications has received increasing attention in the field of research, as well as their experimental techniques of obtaining. In this first part of the work, different amounts of vitrochromic particles were incorporated in solutions of polyvinylidene fluoride–PVDF/Dimethylformamide–DMF in the proportions of 10, 15, and 20% m/v. Polymeric nanofibers were successfully produced from the blowing technique in solution. X-Ray diffraction (XRD) and infrared spectroscopy (FTIR) analyzes confirm the incorporation of the bioglass into the polymer matrix. Micrographs obtained by scanning electron microscopy (SEM) showed the formation of smooth and free roughness nanofibers with an average diameter around 240 nm. The incorporation of the particles does not alter the structure of the PVDF matrix and that the increase of its quantity in the matrix caused an increase in the diameter of the fibers obtained.

Keywords: PVDF, Glass Ceramic, Blowing Wax, Nanofibers

INTRODUÇÃO

Diversas aplicações de membranas poliméricas fibrosas, ou melhor mantas ou filmes nanoestruturados, com diâmetros na faixa de várias centenas de nanômetros, são de grande interesse na síntese de filtros, componentes de reforço em nanocompósitos sensores óticos eletrônicos, matrizes para a imobilização de catalisadores e principalmente na área médica, com a liberação controlada de fármacos e em curativos para a regeneração da pele e reconstituição óssea. A produção de nanofibras tem ganhado grande interesse nas últimas décadas, e busca de novas

metodologias para obtenção desta e compósitos baseados nestes também. Esse crescente interesse na síntese de nanofibras se deve as suas excelentes propriedades, como elevada área superficial, isolamento térmico e acústico, capacidade de absorção de líquidos, porosidade; e como citado anteriormente conforme sua processabilidade a fácil e rápida síntese são fatores determinantes [1–7].

A Fiação por Sopros em solução, do inglês *Solution Blow Spinning* é uma destas técnicas, utiliza os conceitos de eletrofiação e fiação convencional a partir do polímero fundido ou em solução [8]. Porém técnica de SBS a solução polimérica é bombeada a uma taxa constante pelo bico interno até um gás pressurizado oriundo do bico externo, que por diferença de pressão, adquirem uma velocidade capaz de gerar na superfície da gota uma distorção na forma de um cone. Quando a pressão excede um valor crítico, jatos de solução são estirados até um coletor girante [8].

Um dos polímeros utilizados na fabricação de microfibras é o poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF. Este polímero termoplástico, além de característica peculiares, na área de compósitos elétricos, já intensivamente estudados tem sido utilizado nas áreas de bioengenharia para a produção de compósitos biocompatíveis, capazes de induzir o crescimento ósseo, além de ser utilizado na síntese de tecidos artificiais e próteses [9].

Neste contexto, a utilização de biomateriais ou materiais biocompatíveis como biovidros, mais especificamente baseados em vitrocerâmicas em conjunto com o PVDF também tem sido intensivamente investigada.

Esses materiais são obtidos a partir da cristalização controlada de materiais com características vítreos. A cristalização controlada é um fenômeno que ocorre quando o vidro, contendo um agente nucleante dissolvido como óxido de titânio, óxido de fósforo, óxido de zircônio, prata e outros, são submetidos a temperaturas que variam de 500 a 1.100°C.

Como resultado desse processo, ele se transforma num novo material, dotado de características diferenciadas como, por exemplo, mais resistentes do que o próprio vidro, baixa condutividade elétrica e dilatação térmica próxima ao zero [10]. Desde a década de 40, uma vez que estes podem melhorar, aumentar ou substituir integralmente ou parcialmente os tecidos e/ou órgãos [11–17]. Toda via, por se tratar de uma vitrocerâmica, este apresenta algumas desvantagens para aplicação, como sua baixa propriedade mecânica, então a ideia de incorporá-los em matrizes poliméricas [14–17].

Assim, este trabalho tem como objetivo potencializar a utilização das fibras de PVDF obtidas por SBS incorporando partículas do material vitrocerâmico a fim de estudar sua influência

quanto a morfologia do material posteriormente uma possível aplicação na engenharia de tecido e reconstituição óssea.

PARTE EXPERIMENTAL

Materiais. Para a síntese das fibras foram utilizados: PVDF, adquirido da *Atofina do Brasil – SOLEF 1008* na forma de pó. Como solvente foi utilizado N, N–dimetilformamida–DMF fabricado pela *LabSynth* produtos para laboratório Ltda. Ambos foram utilizados como recebidos. Para a síntese das partículas foram utilizados: carbonato de sódio (Na_2CO_3), Carbonato de cálcio (CaCO_3), fosfato dissódico (Na_2HPO_4), todos adquiridos da *J.T. Baker*, e quartzo de alta pureza (SiO_2) adquirido da *Mineração Santa Rosa*.

Sínteses das partículas vitrocerâmicas. Visando aplicações futuras a obtenção de partículas vitrocerâmicas baseou-se na síntese semelhante para obtenção de um material que possa vir apresentar comportamento semelhante ao de um biovidro¹. A composição percentual em mol foi de: 24,4% Na_2O , 26,9% CaO , 2,6% P_2O_5 , 46,1% SiO_2 [15]. Os reagentes foram pesados e homogeneizados utilizando um moinho planetário (*Fritsch–Pulverizette*), contendo 100 bolas de ágata de 10 mm de diâmetro empregando uma velocidade de rotação de 300 rpm por 15 min.

A fusão foi realizada em um forno elétrico convencional (*CM–Bloomfield. N.J–bottomloadedfurnace*), a 1.450°C por 4 h, utilizando cadinho de platina. Após a fusão o vidro foi vertido em molde de aço e resfriado ao ar. As peças obtidas foram previamente moídas em almofariz de ágata para se obter partículas em torno de 2 mm. Posteriormente estas partículas foram moídas em um moinho planetário (*Fritsch–Pulverizette*) por 90 min, usando uma rotação de 450 rpm.

Obtenção das nanofibras. Micro e nanofibras foram obtidas a partir da técnica de SBS utilizando soluções de PVDF e das partículas em DMF. Foram preparadas soluções de PVDF/DMF 30% m/v, a temperatura de 70°C , sob agitação constante durante 1 h. Posteriormente a solução foi resfriada a temperatura ambiente e posteriormente foi feita a incorporação do biovidro 45S5 nas proporções de 10, 15, e 20% (m/m).

Os parâmetros experimentais para obtenção das nanofibras via SBS foram: distância de trabalho de 21 cm; concentração polimérica de 30%, m/v; taxa de alimentação $76\ \mu\text{L}/\text{min}$; e pressão do gás comprimido 140 kPa [18]. A Figura 1 ilustra o esquema para obtenção das amostras.

Caracterizações. Medidas de difratometria de raios-x foram realizadas em um difratômetro da marca *Shimadzu, modelo D6000*, com fonte de Cu (40 Kv e 30 mA) utilizando filtro de níquel

¹O biovidro *Bioglass45S5®* é um dos biovidros mais utilizados, pois apresenta características interessantes, como a capacidade de formar ligação química através de uma interface apatítica com o tecido ósseo, devido à grande capacidade de formação de camadas de hidroxiapatita.

atuando no modo contínuo. Os parâmetros utilizados foram de 2θ variando de 5 até 70° , com velocidade de varredura de $0,5^\circ \text{ min}^{-1}$.

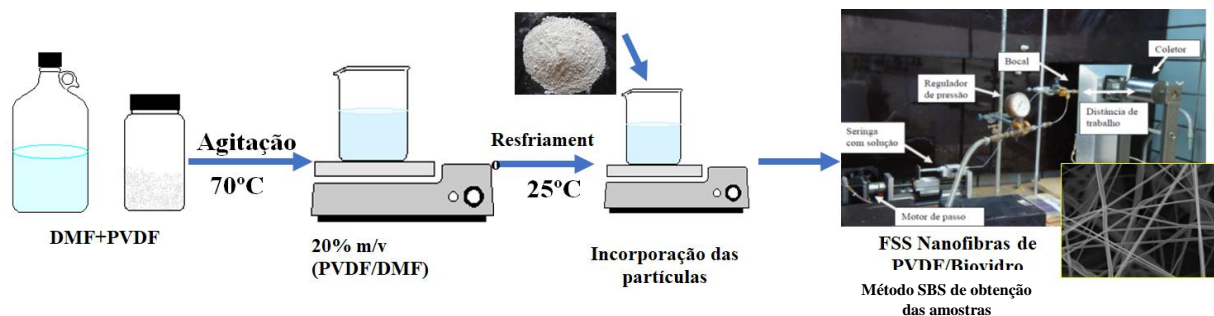


Figura 1. Ilustração com detalhes de obtenção dos compósitos e aparato experimental.

A morfologia dos filmes foi obtida utilizando um microscópio eletrônico de varredura, da marca *Zeiss*, modelo EVO LS15, operando com voltagem de 5,00 a 10,00 kV. Sobre as amostras foi depositada uma fina camada de ouro usando um *SputterCoater*.

Os espectros de FTIR–ATR foram obtidos no espectrômetro da marca *BRUKER*, modelo *VERTEX–70V*. As amostras foram analisadas através da técnica de reflectância total atenuada, com um total de 128 acumulações com resolução de 4 cm^{-1} , operando na região de 4.000 a 650 cm^{-1} .

RESULTADOS PARCIAIS E DISCUSSÃO

A Figura 1a apresenta os difratogramas de raios-X dos compósitos com 10, 15, e 20% respectivamente. Nota-se a presença de picos em $2\theta = 17,7; 18,5$, e $19,98^\circ$ referente a fase α do PVDF e do pico em 2θ igual $20,8^\circ$, característico da fase β do PVDF. Tal fato está relacionado com estiramento sofrido pela fibra durante o processo de fiação [19].

A presença das partículas aparentemente não alterou o padrão da matriz. Ainda é possível observar picos característicos da vitrocerâmica em 2θ em $31,81; 45,46$, e $56,58^\circ$ [21], que são mais evidentes para o compósito com 20%.

Espectros de FTIR, Figura 1b, apresentam bandas características do PVDF; a banda em 1.272 cm^{-1} é referente ao estiramento simétrico das ligações CF_2 e a deformação angular das ligações C–C, ($\nu \text{CF}_2 + \delta \text{C–C}$). A banda em 1.397 cm^{-1} é referente ao modo de vibração balanço das ligações CH_2 e ao estiramento assimétrico das ligações C–C ($\omega \text{CH}_2 + \nu \text{C–C}$), ainda a banda em 1.170 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico das ligações CF_2 (νCF_2) e a banda em 1071 cm^{-1} é característica ao estiramento assimétrico das ligações C–C ($\nu \text{C–C}$) [22].

A banda em 840 cm^{-1} é atribuída a mistura dos modos de vibração tipo rock nas ligações CH_2 e ao estiramento assimétrico da ligação CF_2 ($\rho \text{CH}_2 + \nu \text{CF}_2$). Ainda nesta mesma região, a banda em 880 cm^{-1} é referente a fase amorfa do PVDF. A banda em 745 cm^{-1} é atribuída ao modo de vibração rock das ligações CF_2 (ρCF_2) [23] e a banda em 764 cm^{-1} é característica da fase α do

PVDF e é referente a mistura dos modos de deformação das ligações CF_2 e C-C ($\delta \text{CF}_2 + \delta \text{C-C}$) [23]. É de grande importância salientar que para a amostra com 20% é visível um ombro na região de 796 cm^{-1} que pode ser característico de estiramento simétrico de ligações Si-O , referente [24].

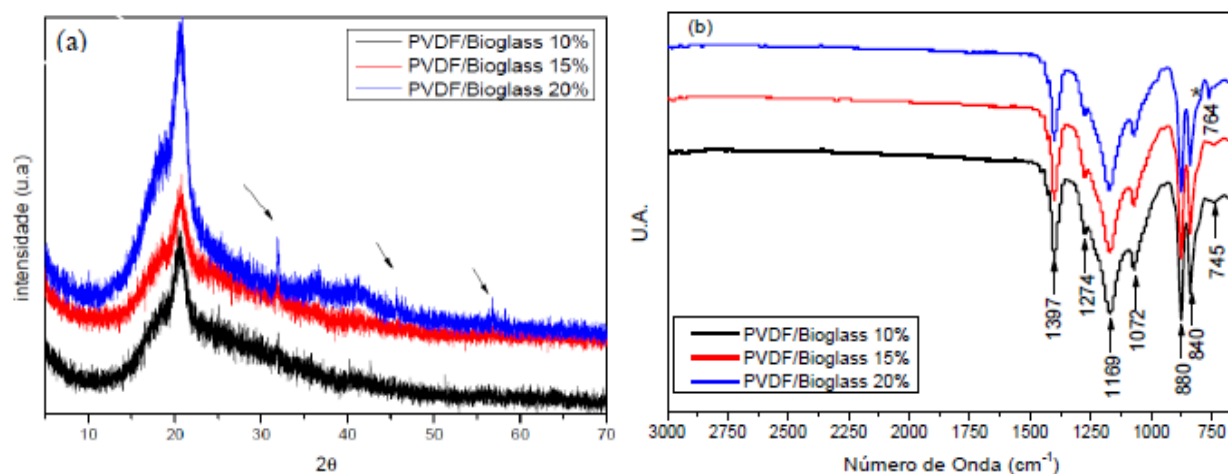


Figura 2. (a) Difractometria de raios X e (b) Espectros de FTIR-ATR dos compósitos PVDF/bioglass.

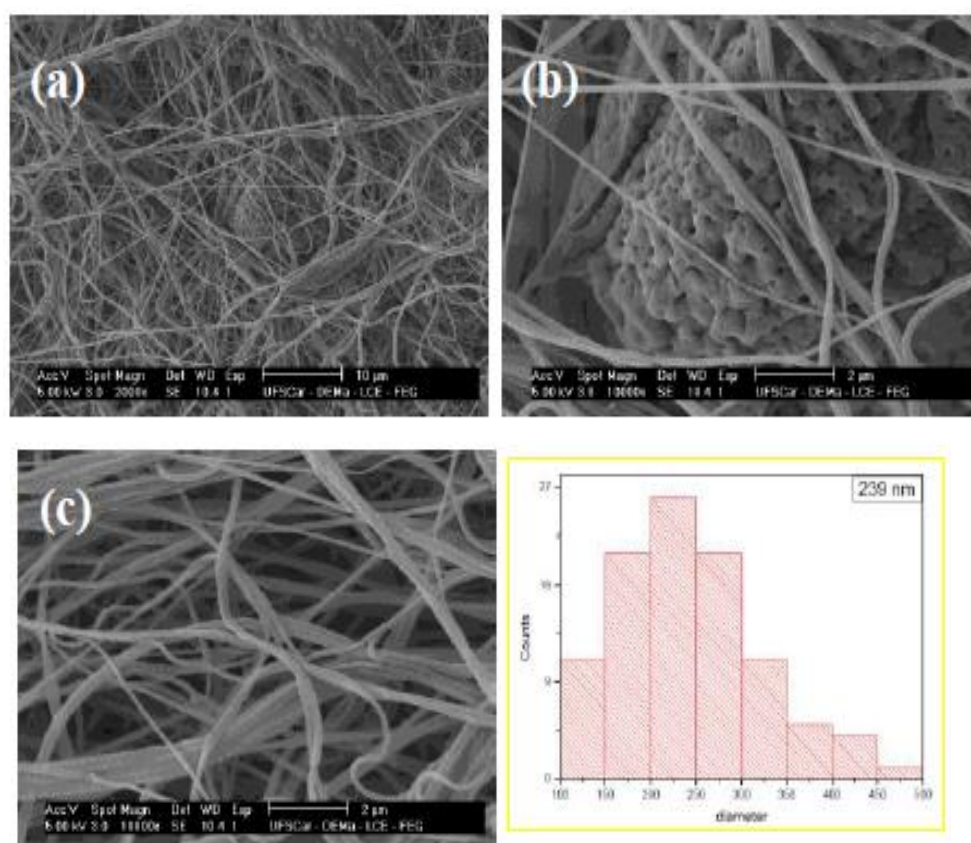
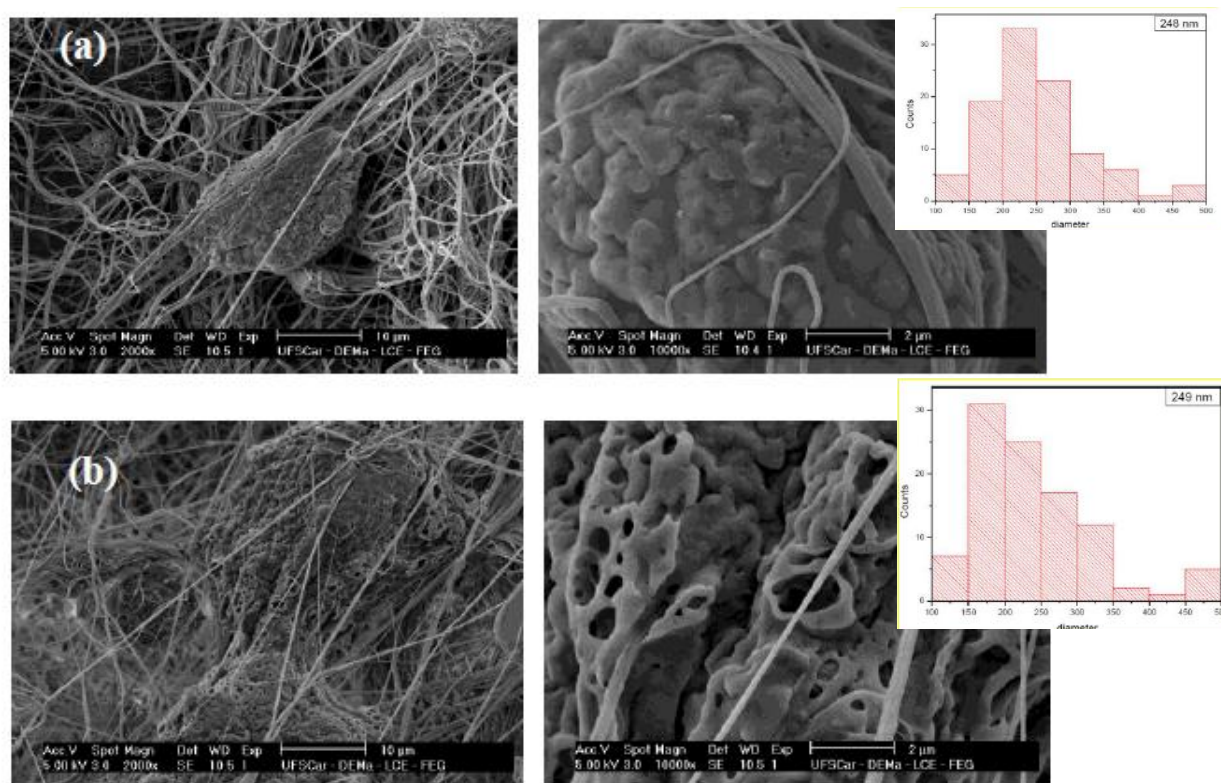


Figura 3. (a) PVDF/biovidro contendo 10% de partículas incorporadas e em destaque o histograma do diâmetro médio das fibras obtidas (b) PVDF contendo 10% (c) Fibras PVDF puro.

As Figuras 2 e 3 apresentam as micrografias de MEV das nanofibras de PVDF contendo 10, 15, e 20% de partículas. Pode-se observar por meio das imagens a presença de nanofibras livres de

rugosidades com diâmetro médio de 239 e 249 nm, respectivamente. Foi constatado a presença de *beds* para concentrações de partículas acima de 15% m/m nos nanocompósitos. Tal fato está relacionado diretamente ao aumento da viscosidade da solução com o aumento da concentração de partículas, refletindo no maior o diâmetro constatado para as nanofibras com maiores concentrações



do material incorporado.

Figura 4. Fibras do compósito PVDF com incorporação de (a) 15, (b) e 20% de partículas vitrocerâmicas em diferentes magnificações, em destaque os histogramas com os diâmetros médios das fibras obtidas.

CONCLUSÕES

Nanofibras dos compósitos PVDF com incorporação de materiais vitrocerâmicos foram obtidas com êxito via *SBS*. Os resultados obtidos por difratometria de raios X indicam que o PVDF cristaliza em suas fases características e a presença das partículas não altera a estrutura conformacional e configuracional da matriz.

Os espectros de FTIR–ATR mostram as bandas características do PVDF e para o compósito com 20% é possível observar uma banda característica de SiO_2 , o que é atribuído a incorporação das mesmas na matriz polimérica.

As micrografias de MEV apresentam nanofibras lisas e pouco aglomeradas com formação de algumas *beds* para a amostra pura e com pouca concentração de partículas. O aumento das mesmas acarretou, como esperado, devido ao aumento da viscosidade da solução, em um pequeno

aumento no diâmetro médio. E ainda a incorporação eficaz sugere a criação de um compósito em que haja pouco interação entre as fases e que possa contribuir tanto com as características da matriz polimérica como as peculiares propriedades dos materiais incorporados.

Agradecimentos. À CAPES pelo apoio financeiro da pesquisa e aos demais parceiros do trabalho.

REFERÊNCIAS

1. Huang ZM, Zhang Z, Kotaki Y, Ramakrishna MS, *Composites Science and Technology*, **63(15)**, 2223 (2003)
2. Gibson P, Schreuder-Gibson H, Rivin D “Transport properties of porous membranes based on electrospun nanofibers”, *Colloids and Surfaces A: Physic chemical and Engineering Aspects*, **187(1)**, 469 (2001)
3. Gopal R, Kaur S, Ma Z, Chan C, Ramakrishna S, Matsuura T, Electrospun nanofibrous filtration membrane”, *J. Membrane Science*, **281**, 581 (2006)
4. Tutak W, Sarkar S, Lin-Gibson S, Farooque TM, Jyotsnendu G, Wang J, Kohn D, Bolikal D, Simon CG, *Biomaterials*, **34(10)**, 2389 (2013)
5. Fong H, Liu WD, Wang DCS, Vaia RA, *Polymer*, **43(3)**, 775 (2002)
6. Martins A, Araujo JV, Reis RL, Neves NM, *Nanomedicine*, **2(6)**, 929 (2007)
7. Liao S, Li B, Ma W, Wei Chan HC, Ramakishna S, *Biomedic Materials, Bristol*, **1(3)**, 45 (2006)
8. Medeiros ES, Glenn GM, Klamczynski AP, Orts WJ, Mattoso LHC, *J. Appl. Polymer Sci.*, **113(4)**, 322 (2009)
9. Hill D “*Design engineering of biomaterials for medical devices*”. John Wiley & Sons, New York, 1998
10. Vasconcelos Y “Novos materiais: Muito além do vidro”, *Revista Fapesp*. n.762002
11. Williams DF “Defenition in Biomaterials”. Proceedins of a consensus Conference of the European Society for biomaterials Progress in Biomedical Engineering 4. Elsevier. 1987
12. Ige OO, Umoru LE, Aribio S, *Materials Science*, 2012
13. Oral NJ, *Maxillo facial Implants*, **15(5)**, 675 (2000)
14. Hench LL, *J. MaterSci: Mater Med.*, **17**, 967 (2006)
15. Kokubo T, *Materials Science Engineering C*, **25**, 97 (2005)
16. Gerhardt LC, Boccaccini AR “Bioactive Glass and Glass-Ceramic Scaffolds for Bone Tissue Engineering”, *Materials*, **3**, 3867 (2010)
17. Bertolla L, Dlouhý I, Philippart A, Boccaccini AR, *Materials Letters*, **118**, 204 (2014)
18. Zaradosny L “*Produção e caracterização de micro e nanofibras de Poli(fluoreto de vinilideno) – PVDF obtidos pela técnica de Fiação por Sopro em Solução*”. Dissertação (Mestrado) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista, Ilha Solteira, 2013
19. Costa LMM, Bretas RES, Gregorio Junior R “Caracterização de filmes de PVDF-β obtidos por diferentes técnicas”, *Polímeros: Ciência e Tecnologia*, **19(3)**, 1 (2009)
20. Kobayashi M, Tashiro K, Tadokoro H, *Macromolecules*, **8(2)**, (1975)
21. Pourhashem S, Afshar A, *Ceramics International*, **40**, 995 (2014)
22. Lanceros-Mendez S, Mano JF, Costa AM, Schmidt VH, *Macromol. Sci. Physics*, **b40(3&4)**, 517 (2001)
23. Gregório Filho R. In anais 8º Congresso Brasileiro de Polímeros, Aguas de Lindóia, 1995.
24. Nariyal RK, Kothari P, Bisht B, *Technique. Chem. Sci. Trans.*, **3(3)**, 1064 (2014)