

CENTRO FEDERAL DE EDUCAÇÃO TECNOLÓGICA DE MINAS GERAIS

DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

CURSO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

GABRIELLE DANTAS VIEIRA

NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM PROGESTERONA OBTIDAS
PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

BELO HORIZONTE

2015

GABRIELLE DANTAS VIEIRA

NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM PROGESTERONA OBTIDAS
PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

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: Aline Bruna da Silva

BELO HORIZONTE

2015

GABRIELLE DANTAS VIEIRA

NANOFIBRAS DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) COM PROGESTERONA OBTIDAS
PELA TÉCNICA DE ELETROFIAÇÃO

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.

Professora Dra. Aline Bruna da Silva – Orientadora

RESUMO

O processo de eletrofiação produz fibras ultrafinas, com diâmetro que variam de 50 a 500nm, podendo alcançar escala micrométrica, sua produção ocorre a partir de uma solução polimérica ou a partir do polímero no estado fundido, utilizando para isso forças eletrostáticas. As nanofibras produzidas pelo método de eletrofiação possuem vasto campo de aplicações, na área biomédica por exemplo, as nanofibras poliméricas têm sido vastamente utilizadas em aplicações, tais como, suportes para crescimento de células, sensores de pH, liberação controlada de drogas, entre outras. Nesse contexto, o presente trabalho produziu nanofibras eletrofiadas de poli (álcool vinílico) (PVOH), biodegradáveis e biocompatíveis, funcionais, através da incorporação do hormônio progesterona nas mesmas. Foram estudados os parâmetros de processo para obtenção de mantas de nanofibras livres de defeitos. As fibras produzidas tiveram sua morfologia avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e o comportamento térmico investigado através da técnica de calorimetria diferencial exploratória (DSC). Através das correlações entre os parâmetros de processo estudados e os resultados obtidos nas caracterizações determinou-se qual a condição ótima para obtenção de nanofibras de PVOH com teores de progesterona variando entre 0 e 8% m.

PALAVRAS CHAVE: Eletrofiação; nanofibras poliméricas; biocompatibilidade.

ABSTRACT

The electrospinning process produces ultra fine fibers with a diameter ranging from 50 to 500 nm, reaching a micrometric scale, its production occurs from a polymer solution or from the polymer in the molten state, using this electrostatic forces. Nanofibers produced by the electrospinning method have a wide field of applications in the biomedical field for example, the polymer nanofibers have been widely used in applications such as supports for cell growth, pH sensors, controlled drug release, among others. In this context, this paper produced eletrofiadas nanofibers of poly (vinyl alcohol) (PVOH), biodegradable and biocompatible, functional, through the incorporation of the hormone progesterone in them. The process parameters to obtain webs of nanofibers free of defects were studied. The fibers produced had their morphology evaluated by scanning electron microscopy (SEM) and thermal behavior investigated by differential scanning calorimetry method (DSC). Through study of the correlations between the process parameters and the results obtained in the characterization it was determined that the optimum condition for obtaining nanofibers PVOH progesterone levels ranging between 0 and 8% w.

KEY WORDS: Electrospinning; nanofibers; biocompatibility.

LISTA DE FIGURAS

| | |
|---|----|
| Figura 1 - Nanofibras de poli(álcool vinílico)..... | 14 |
| Figura 2 - Desenho esquemático do aparato utilizado na técnica de eletrofiação..... | 14 |
| Figura 3 –Esquema das quatro regiões do processo de eletrofiação..... | 15 |
| Figura 4 - Esquema do processo de eletrofiação..... | 17 |
| Figura 5 – Hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) para obtenção do poli (álcool vinílico)..... | 18 |
| Figura 6 – Estrutura química do hormônio progesterona..... | 19 |
| Figura 7- Materiais utilizados na preparação das amostras: a) pellets de PVOH e; b) progesterona..... | 21 |
| Figura 8 – Aparato de eletrofiação..... | 22 |
| Figura 9- Fonte de alta tensão do aparato de eletrofiação..... | 22 |
| Figura 10 – Papel alumínio com as fibras poliméricas..... | 23 |
| Figura11 – Amostra AM1: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 18kV; distância de trabalho 7cm..... | 27 |
| Figura 12 – Amostra AM2: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 20kV; distância de trabalho 7cm..... | 27 |
| Figura 13 – Amostra AM3: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 23kV; distância de trabalho 7cm..... | 28 |

| | |
|--|----|
| Figura 14 – Amostra AM4: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 23kV; distância de trabalho 7cm..... | 28 |
| Figura 15 – Amostra AM5: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm..... | 29 |
| Figura 16 – Amostra AM6: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 10cm..... | 29 |
| Figura 17 – Amostra AM7: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm..... | 30 |
| Figura 18 – Amostra AM8: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 25kV; distância de trabalho 7cm..... | 30 |
| Figura 19 – Amostra AM9: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm..... | 31 |
| Figura 20 – Amostra AM10: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 25kV; distância de trabalho 7cm..... | 31 |
| Figura 21 – Amostra AM11: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm..... | 32 |
| Figura 22 – Amostra AMP1: 0% de progesterona..... | 34 |
| Figura 23 – Amostra AMP2: 2% de progesterona..... | 35 |
| Figura 24 – Amostra AMP3: 4% de progesterona..... | 36 |
| Figura 25 – Amostra AMP4: 6% de progesterona..... | 36 |
| Figura 26 – Amostra AMP5: 8% de progesterona..... | 37 |

| | |
|--|----|
| Figura 27 -Curva de DSC dos grânulos de PVOH..... | 40 |
| Figura 28 –Curva de DSC da progesterona..... | 41 |
| Figura 29 — Curvas de DSC (aquecimento): a) amostra AMP1: 0% de progesterona; b) amostra AMP3: 4% de progesterona; c) amostra AMP5: 8% de progesterona..... | 42 |

LISTA DE TABELAS

| | |
|--|----|
| Tabela 1- Parâmetros estudados para a preparação das soluções PVOH/água destilada e parâmetros testados para a eletrofição dessas soluções..... | 24 |
| Tabela 2 – Tabela 2 – Diâmetro médio e desvio-padrão e parâmetros das amostras PVOH/H ₂ O..... | 32 |
| Tabela 3 – Amostras de PVOH, água destilada e progesterona..... | 34 |
| Tabela 4 - Diâmetro médio e desvio-padrão e parâmetros das amostras PVOH/H ₂ O/progesterona..... | 38 |
| Tabela 5- Temperatura de evaporação do solvente residual das fibras (água), T_{evap} , temperatura de cristalização das amostras, T_c , a temperatura de fusão, T_m , entalpia de fusão, referente ao primeiro aquecimento, ΔH_f , e a porcentagem de cristalinidade %C..... | 39 |

SUMÁRIO

| | |
|---|----|
| 1 INTRODUÇÃO | 11 |
| 2 OBJETIVO..... | 12 |
| 2.1 Objetivos específicos..... | 12 |
| 2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA | 13 |
| 2.1 Processo de Eletrofição | 13 |
| 2.1.1 Parâmetros do processo | 17 |
| 2.2 Poli (álcool vinílico)..... | 17 |
| 2.3 Progesterona | 19 |
| 3 MATERIAIS E MÉTODOS | 21 |
| 3.1 Materiais | 21 |
| 3.2 Equipamentos | 21 |
| 3.3 Metodologia..... | 23 |
| 3.3.1 Determinação dos parâmetros de preparação da solução e do processo..... | 23 |
| 3.3.2 Preparo da solução..... | 24 |
| 3.3.3 Eletrofição..... | 25 |
| 3.4 Caracterização | 25 |
| 3.4.1 Morfologia das mantas eletrofiadas..... | 25 |
| 3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)..... | 26 |
| 4 RESULTADOS E DISCUSSÕES..... | 26 |
| 4.1 Análise do resultado do MEV e cálculo do diâmetro das fibras..... | 26 |
| 4.2 Análise térmica..... | 38 |
| 5 CONCLUSÕES..... | 44 |
| 6 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS..... | 45 |
| 7 REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... | 46 |

1 INTRODUÇÃO

O termo nanotecnologia surgiu em 1974 e remete a área interdisciplinar que estuda a nível tecnológico materiais em escala nanométrica e se destaca por apresentar materiais com propriedades físico-químicas distintas dos materiais em escala macrométrica (GOMES, 2009). O termo nano refere-se à quantidade física, que corresponde a 10^{-9} m. Contudo, pode-se dizer que a nanotecnologia está associada à produção de objetos projetados e construídos pela especificação e colocação de átomos e moléculas individuais ou em que pelo menos uma das dimensões do objeto está em escala nanométrica (RAMAKRISHNA, 2005). Entre os materiais estudados recentemente em escala nanométrica, as nanofibras poliméricas têm se destacado devido seu potencial para aplicação em diversas áreas (COSTA, 2012). Estas podem ser obtidas pela técnica de eletrofiação, que consiste na produção de fibras de diâmetro reduzido a partir da aplicação de alta tensão em solução polimérica, esse processo será detalhado nas próximas seções.

As nanofibras possuem características como: elevada área específica superficial, ou seja, grande razão área / unidade de massa, grande densidade de poros, alta relação de aspecto (comprimento / diâmetro), potencial biomimético, grande quantidade de espaços vazios entre as fibras, flexibilidade, tenacidade, e resistência à tração (RAMAKRISHNA, 2005).

No campo da Bioengenharia, as nanofibras têm conquistado vasto campo de aplicações, principalmente os nanocompósitos de matriz polimérica (RAMAKRISHNA, 2005). As nanofibras poliméricas têm sido aplicadas em diversos setores, tais como a indústria farmacêutica, cosmética e odontológica; indústria biomédica (curativos, membranas cicatrizantes, etc), aplicação em processos de filtração (membranas seletivas, nanofiltração); tratamento de poluentes, liberação controlada de fármacos, substituição de tecidos, aplicação superabsorvente, tratamento de injúrias e cicatrização tecidual (DE OLIVEIRA et al., 2005).

No presente trabalho foram investigadas as condições ideais para obtenção de mantas de nanofibra de polímero biodegradável e biocompatível, poli(álcool vinílico), através do método de eletrofiação com progesterona hormônio incorporada. De acordo com a literatura, as fibras eletrofiadas de PVOH possuem superfície porosa, podendo conter poros em seu interior também. Este é um polímero sintético e semicristalino, biocompatível e biodegradável (GONÇALVES, CATALANI; GUERRINI), tais características qualificam as nanofibras de do PVOH para potenciais aplicações na área biomédica, tais como, tecidos ativos para liberação controlada de fármacos, suportes para crescimento celular (*scaffolds*), entre outras aplicações.

2 OBJETIVO

Obter nanofibras de PVOH com incorporação de hormônio Progesterona pela técnica de eletrospinação.

2.1 Objetivos específicos

- Ajustar os parâmetros para eletrospinar o PVOH;
- Caracterizar morfologicamente por MEV;
- Adicionar o hormônio Progesterona e avaliar sua influência nos diâmetros das nanofibras e a cristalinidade das mantas obtidas.

2 FUNDAMENTOS TEÓRICOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

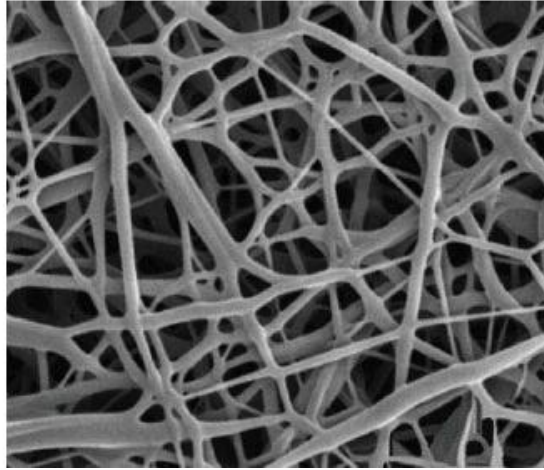
2.1 Processo de Eletrofiação

O comportamento de fluidos sob ação de forças eletrostáticas vem sendo investigado desde 1914 por Zeleny (COSTA, 2012). O processo de eletrofiação foi descoberto, em 1930, (CANEVAROLO, 2002) e patentado em 1934 (GONÇALVES, CATALANI). Mais tarde Taylor propôs o modelo que explica o formato cônico das gotas de fluido sob ação de campo elétrico e Baumgarten, por volta do ano de 1971, prosseguiu investigando a técnica de eletrofiação (COSTA, 2012). Atualmente o processo já é bem compreendido e têm sido utilizado largamente para produção de nanofibras poliméricas, que podem ser aplicadas em setores diversos.

O processo de eletrofiação é uma das técnicas que produz mantas de fibras não tecidas com diâmetro que podem variar de 50nm à 500nm, podendo alcançar a escala micrométrica, na produção das fibras são utilizadas forças eletrostáticas. As nanofibras são produzidas a partir do polímero no estado fundido ou em solução através da aplicação de alta tensão, o que proporciona o alongamento do fluido, a partir de uma gotícula, originando um jato que é atraído para um coletor aterrado, posicionado à certa distância, conhecida como distância de trabalho (RAMAKRISHNA, 2005). Além das forças eletrostáticas, a eletrofiação baseia-se também na aplicação de forças de arraste na solução polimérica (GONÇALVES, CATALANI; GUERRINI).

Um exemplo de manta não tecida de nanofibras poliméricas obtida pelo método de eletrofiação é apresentado na figura 1, onde pode-se observar as fibras ramificadas de poli(ácido vinílico), obtidas pela formação de jatos secundários a partir de um jato único (COSTA, 2012).

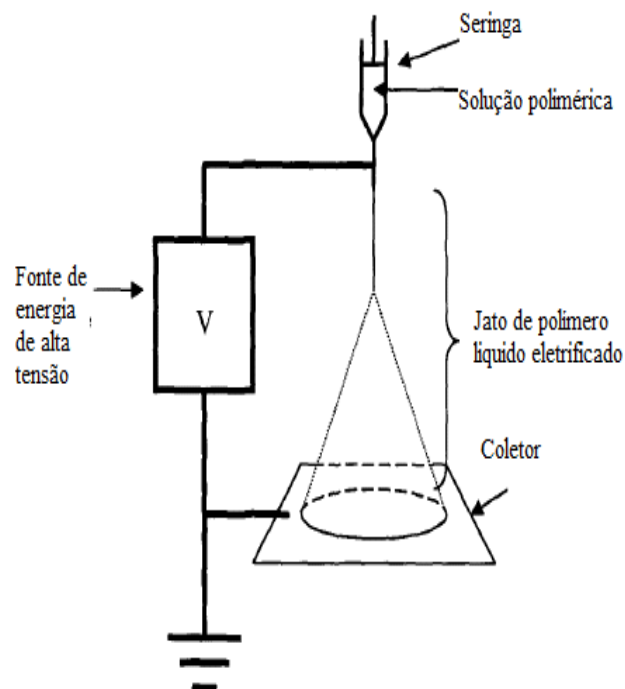
Figura 1 - Nanofibras de poli(álcool vinílico).



Fonte: COSTA, Rodrigo G. F. et al, 2012, p. 174.

O aparato utilizado na eletrofiiação consiste de seringa que armazena a solução polimérica ou o polímero fundido, dois eletrodos, uma fonte de alimentação com corrente contínua e um coletor, conforme é ilustrado na figura 2 (RAMAKRISHNA, 2005).

Figura 2 - Desenho esquemático do aparato utilizado na técnica de eletrofiiação.



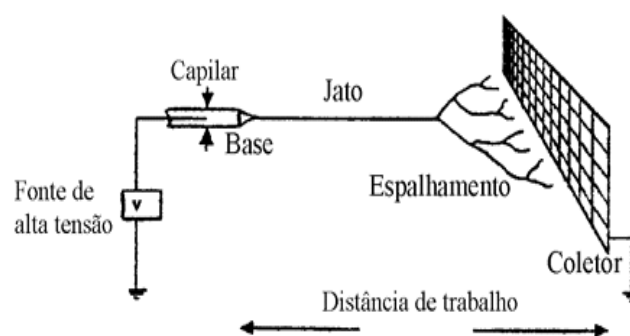
Fonte: RAMAKRISHNA, Seeram; et. al, p.17.

A seringa com a solução polimérica é conectada à fonte de tensão. Quando o sistema de forças da solução é analisado, observa-se que existe uma força, como resultado do acúmulo de carga na solução. Além disso, há cargas de mesmo sinal dentro da gota que promovem a iniciação do jato devido a forças repulsivas e embora tensões superficiais e outras forças hidrostáticas atuam inibindo a iniciação do jato. Entretanto, quando leva-se em consideração a energia superficial verifica-se que a energia total da gota é maior do que a energia do jato fino de igual volume.

Logo, quando as forças que contribuem para a iniciação do jato, como o campo elétrico e as forças Coulombianas vencem as forças opostas, como a tensão superficial e gravitacional, ocorre aceleração da gota em direção ao coletor, formando um jato de diâmetro muito pequeno. Além do fluxo do jato inicial, o campo elétrico e as forças de Coulomb tendem a alongar o jato, contribuindo para o afunilamento das nanofibras resultantes (RAMAKRISHNA, 2005). Assim, a gota da solução tem seu formato modificado à medida que a tensão é aumentada tendendo à ficar semelhante a um cone (GUERRINI), ou seja, a gota se alonga devido a ação de cargas no seu interior (COSTA, 2012).

O processo de eletrofição estável é constituído de quatro regiões distintas, a base, o jato, a região de espalhamento e o coletor, como é mostrado na figura 3.

Figura 3 –Esquema das quatro regiões do processo de eletrofição.



Fonte: GOMES, 2009.

A base é a região onde o jato emerge a partir do polímero líquido ou da solução polimérica (RENEKER, CHUN, 1996). Próximo a base o jato apresenta geometria cônica, ou seja, ocorre formação do chamado cone de Taylor devido à aplicação de campo elétrico na solução. O cone acontece pois à medida a tensão no eletrodo é aumentada a gota de solução

modifica seu formato tendendo a alongar-se, devido a ação de potencial elétrico, ocasionando acúmulo de carga e consequentemente maior repulsão entre elas (COSTA, 2012a; COSTA, 2012b; GUERRINI; SURESH, 2005). Na extremidade do cone emerge um jato de solução carregado eletricamente, quando a tensão superficial se torna desprezível em relação às forças eletrostáticas (GOMES, 2009). A velocidade axial dessa solução polimérica aumenta à medida que o líquido é acelerado ao longo do eixo do jato (RENEKER, CHUN, 1996).

O jato compreende a região onde a solução continua sendo estirada e acelerada devido ação do campo elétrico (GUERRINI; RENEKER, CHUN, 1996). O acúmulo de carga na base do equipamento faz com que haja instabilidade do cone de Taylor o que ocasiona a formação de um jato linear de solução polimérica, cuja trajetória é regida por forças viscoelásticas e elétricas. É possível, em alguns casos, acontecer do jato ser formado sem a presença do cone de Taylor (GUERRINI). Nessa região o diâmetro do jato diminui e tem-se o aumento do comprimento de forma a manter constante a quantidade de massa por unidade de tempo que passa em qualquer ponto do eixo do jato.

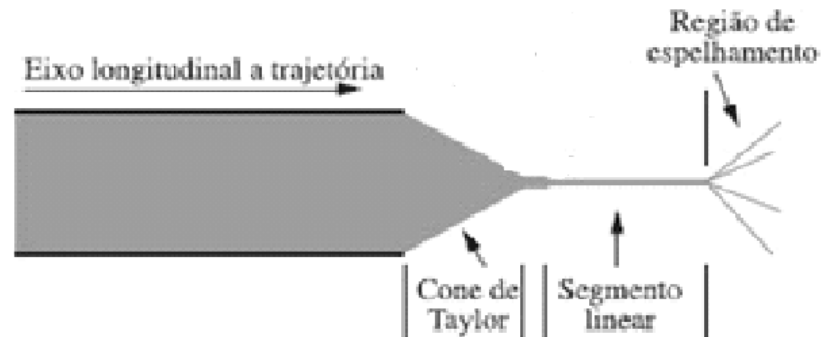
A relaxação das cadeias poliméricas afeta o estiramento do jato, pois o fluxo de alongação é controlado pelas forças de estiramento e tensões elétricas. Além disto, o jato é estável somente na região próxima ao cone de Taylor, pois quanto mais afastado desta região, mais próximas as forças elétricas do jato estão da tensão longitudinal ocasionando a instabilidade do jato formando a próxima região (COSTA, 2012).

A frente da região onde termina o jato principal ocorre o espalhamento que é a divisão em vários jatos devido a forças de repulsão de cargas de mesmo sinal que possuem velocidade na direção lateral (GUERRINI). Nessa região, as forças radiais, ocasionada por meio das cargas elétricas transportadas pelo jato tornam-se maiores que as forças de coesão dentro do jato, e o jato único se divide em muitos jatos carregados com diâmetros e relação de carga por unidade de comprimento aproximadamente iguais (RENEKER, CHUN, 1996).

Tanto na região do jato quanto na região do espalhamento, ocorre uma alongação, mudança de temperatura e evaporação do jato (GUERRINI). A evaporação das moléculas do solvente e o alongamento do jato fazem com que o diâmetro se torne menor e a carga na solução faz com que o jato se expanda na direção radial (RENEKER, CHUN, 1996).

A última região do processo de eletrofiação corresponde à coleta. Essa etapa conta com o auxílio de coletor aterrado (GOMES, 2009) onde as nanofibras formadas serão depositadas após a evaporação do solvente. O coletor pode ser isolante ou condutor e possuir formas variadas. É necessário que a carga resultante nas fibras seja retirada com o auxílio do substrato condutor (GUERRINI; RENEKER, CHUN, 1996).

Figura 4 - Esquema do processo de eletrofiação.



Fonte: COSTA, Rodrigo G. F. et al, 2012, p. 171.

A figura 4 inclui a região de zona de transição que é a região que se encontra entre o cone de Taylor e o jato, denominado no esquema como segmento linear. Nesta região ocorre pré-estiramento e significativa redução do diâmetro, que se torna ainda menor quando deixa a zona de transição (COSTA, 2012).

2.1.1 Parâmetros do processo

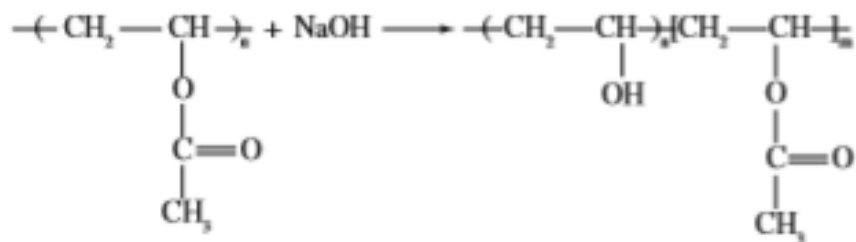
O processo de eletrofiação e a morfologia das nanofibras resultantes são afetados ou controlados por parâmetros como: propriedades da solução (viscosidade, concentração, condutividade, tensão superficial, elasticidade e peso molar do polímero); variáveis de controle (pressão hidrostática no tubo capilar, tensão aplicada nas extremidades do capilar, distância entre a extremidade do capilar ao coletor também conhecida como distância de trabalho e vazão de saída da solução; além de parâmetros ambientais (temperatura da solução, umidade, e velocidade do ar no sistema de exaustão sobre a solução ou sobre as nanofibras solidificadas) (GUERRINI; SURESH, 2005).

2.2 Poli (álcool vinílico)

O poli (álcool vinílico), PVOH, é um polímerobiocompatível e biodegradável (BRETAS, 2006). Apresenta tipicamente T_g de 85°C , T_m próxima a 170°C e sua decomposição se inicia por volta de 200°C . Solúvel em água, este polímero é obtido industrialmente por meio de hidrólise alcalina de solução de poli (acetato de vinila), como

representado na figura 5. O PVOH resultante pode apresentar diferentes quantidades de grupos hidroxilas em sua estrutura, representando o grau de hidrólise (DH) do polímero, e diferentes graus de polimerização (Pn) (BRANCIFORT, 2008).

Figura 5 – Hidrólise alcalina do poli(acetato de vinila) para obtenção do poli (álcool vinílico).



Fonte: BRETAS et al, 2006, p. 2.

O PVOH possui elevado potencial tecnológico devido a sua estrutura molecular e algumas de suas propriedades como boa resistência química, resistência à tração e resistência à abrasão, em outras palavras, ele apresenta boa estabilidade química, mecânica e térmica (BRANCIFORT, 2008). Além disso, o poli (álcool vinílico) apresenta elevado grau de dilatação em soluções aquosas devido à sua natureza polar (COZZOLINO, 2012) e elevada cristalinidade (TANG, OTHMAN, 2011).

O PVOH é um polímero que possui diversas aplicações, o que justifica sua produção na ordem de centenas de toneladas ao ano em todo o mundo (EMO, 2002). Devido à sua compatibilidade com o organismo humano e outras características como baixa toxicidade e não-cancerígeno, esse polímero (COZZOLINO, 2012) é usado em hidrogéis, próteses, lentes de contato e em sistema de liberação de fármacos (BRANCIFORT, 2008). Atualmente, tem-se estudado o PVOH como biomaterial para controle de glicose, produção de rim e pâncreas artificial, cartilagem artificial, revestimento de pele humana, armazenamento e liberação de proteína (BOLTO, 2009).

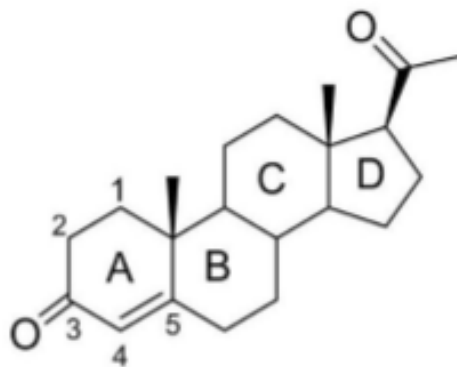
Além da sua utilização em organismos vivos, o PVOH tem outras aplicações específicas como embalagens de alimentos devido a sua baixa permeabilidade a gases (MUSSETTI, 2014), filtro de sistemas particulados, como por exemplo, películas para a remoção de metais pesados na água, nanocompósitos, membranas semi-permeáveis, roupas protetoras (BRETAS, 2006). Outras aplicações incluem as áreas da agricultura, células de combustível, biomedicina e eletroquímica (COZZOLINO, 2012).

2.3 Progesterona

A progesterona é hormônio sexual natural pertencente à classe dos progestógenos. Esse hormônio é produzido pelo organismo feminino, principalmente no ovário, uma vez que o óvulo chega a esse envoltório por uma camada de células foliculares que libera o óvulo e começa a produzir a progesterona. Além do ovário, o hormônio é produzido pelo corpo lúteo, adrenais, placenta e sistema nervoso. A principal função da progesterona é fazer a preparação do útero para a gestação e estimular a produção de leite. Além disso ele é importante na regulação do ciclo menstrual, fecundação, transporte e implantação do óvulo fecundado e manutenção da gravidez. A mulher começa a produzir o hormônio a partir da puberdade (FERNANDES, 2012).

Progesterona (preg-4-eno-3,20-diona) é insolúvel em água, pouco solúvel em óleos vegetais e solúvel em etanol, acetona e dioxana. Esse hormônio se encontra na forma de um pó cristalino branco, inodoro e insípido. Além disso, é estável em ar e seu ponto de fusão é 131°C (DE LIMA, 2012). A estrutura química da progesterona está representado na figura 6.

Figura 6 – Estrutura química do hormônio progesterona.



Fonte: FERNANDES, 2012, p. 35.

Algumas mulheres produzem a progesterona em excesso ou possuem deficiência desse. Isso pode alterar o ciclo menstrual da mulher, causar amenorreia (menopausa), dismenorreia (cólicas menstruais, falta de menstruação), endometriose (presença do endométrio fora do útero), alopecia androgênica (queda de cabelo), infertilidade, anticoncepção, displasias mamárias (cisto nas mamas) e mastodinia (dor mamária). Baixos níveis desse hormônio provocam infertilidade, falhas de implantação e abortos recorrentes, nesse caso é indicado uma reposição ou suplementação de progesterona por determinado período (DE LIMA, 2012).

Os medicamentos à base de progesterona são submetidos a rígido controle de qualidade. A dosagem do hormônio em fármacos é feita através do método de espectrofotometria de absorção no ultravioleta, entre outros. São vários os métodos de quantificação de progesterona em fármacos e de tipos de fármacos que vai depender do período e da taxa de liberação (FERNANDES, 2012).

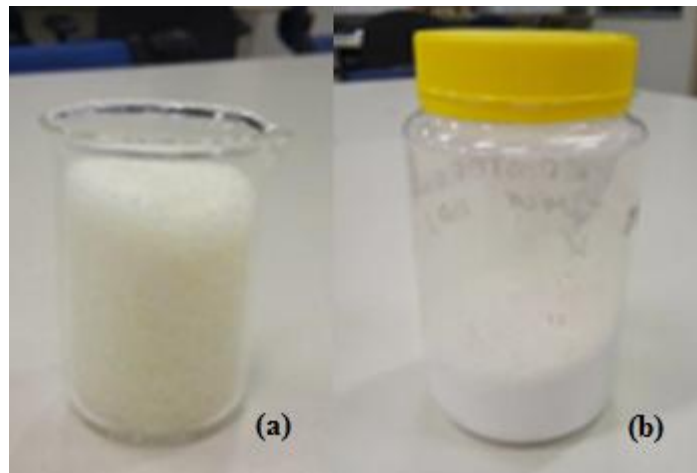
3 MATERIAIS E MÉTODOS

Os procedimentos foram realizados nos Laboratórios de Polímeros, Biomateriais, Química e Caracterização do Departamento de Engenharia de Materiais do CEFET-MG.

3.1 Materiais

O polímero, poli (álcool vinílico) (PVOH), utilizado foi da marca Cevol 205, fornecido pela Basf. O grau de hidrólise do PVOH é igual a 88% e o Mw varia de 31.000 e 50.000 g/mol. O PVOH utilizado está representado na figura 7(a). Como solvente para o PVOH utilizou-se água destilada produzida no laboratório de Biomateriais. A progesterona utilizada foi a Medroxiprogesterona Acet Micro bp/ub, 50 gramas da marca DEG, mostrada na Figura 7 (b).

Figura 7- Materiais utilizados na preparação das amostras: a) pellets de PVOH e; b) progesterona.

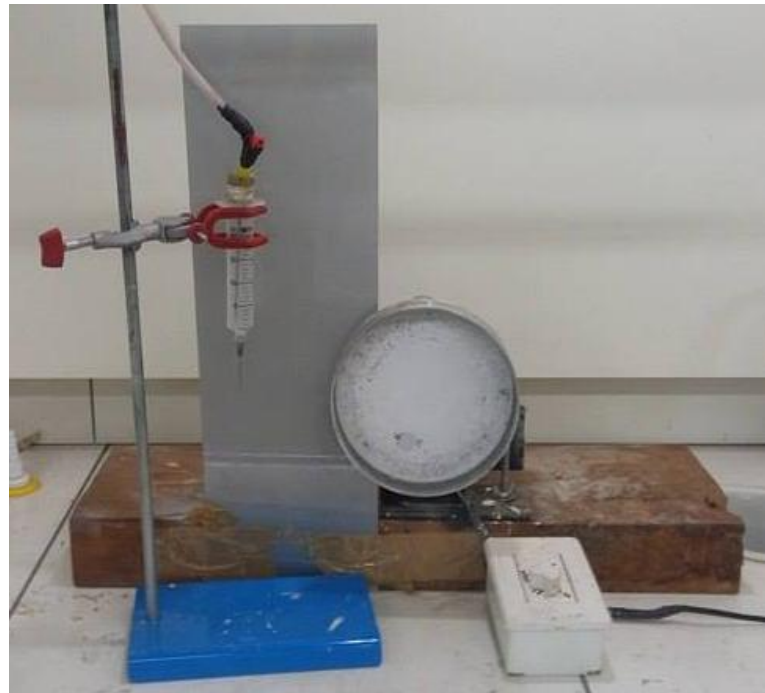


Fonte: Autora.

3.2 Equipamentos

O aparato utilizado para realização da eletrofição, foi desenvolvido pela equipe composta por alguns professores do DEMAT, e está disponível no laboratório de Polímeros do Centro Federal de Educação Tecnológica de Minas Gerais (CEFET MG). Tal equipamento está apresentado na Figura 8.

Figura 8 – Aparato de eletrofiação.



Fonte: Autora.

O equipamento é composto por fonte de alta tensão (marca Instrutemp e modelo Hipot Tester), coletor rotativo coberto com lâmina de papel alumínio o qual foi aterrado. O dispositivo utilizado para produzir fluxo capilar consiste em uma agulha descartável conectada ao eletrodo de cobre, onde a alta tensão é aplicada. A agulha está inserida em uma seringa plástica, onde a solução polimérica é adicionada. Foi utilizada uma agulha de diâmetro externo de 0,8 mm, a taxa de escoamento da solução foi controlada pela força de gravidade.

Figura 9- Fonte de alta tensão do aparato de eletrofiação.



Fonte: Autora.

Ao final da técnica, a tira de papel alumínio, contendo as fibras, é retirada do coletor tendo como resultado uma amostra como a mostrada na figura 10.

Figura 10 – Papel alumínio com as fibras poliméricas.



Fonte: Autora.

3.3 Metodologia

3.3.1 Determinação dos parâmetros de preparação da solução e do processo

Inicialmente foram pré-definidos alguns parâmetros de processo como concentração, tensão aplicada nas extremidades do capilar e distância de trabalho, definida como distância entre a extremidade do capilar e o coletor aterrado. Alguns parâmetros não foram possíveis de ser controladas rigorosamente e por isso podem gerar resultados pouco precisos como a vazão de saída da solução, temperatura, umidade, velocidade de rotação do coletor. Foi possível controlar a vazão de saída do polímero através do capilar da agulha, de modo que o PVOH saísse em gotas e não ficasse retido no comprimento da mesma.

Bretas et al. também eletrofiou PVOH em água destilada aplicando tensões de 15 e 18kV, com tempo de coleta das fibras de 30 minutos, distância de trabalho de 10 cm e rotação constante do coletor de 20rpm. No presente trabalho, inicialmente, foram reproduzidos esses parâmetros, porém não foi obtido fibras. Contudo esse trabalho foi utilizado como ponto de partida e os parâmetros foram sendo modificados até a determinação da condição para produção das nanofibras. A tabela 1 apresenta as condições estudadas, com os parâmetros relacionados a solução (concentração e temperatura), e os parâmetros de processo (tensão aplicada, distância de trabalho e velocidade de rotação do coletor), o tempo de eletrofição foi de 30 minutos para todas as amostras. Os parâmetros ambientais, temperatura e humidade

relativa não foram controlados. As amostras obtidas em cada uma das condições estudadas foram denominadas com as siglas de AM1 a AM11.

Tabela 1- Parâmetros estudados para a preparação das soluções PVOH/água destilada e parâmetros testados para a eletrofição dessas soluções.

| Amostra | Concentração PVOH/H₂O (g/mL⁻¹) | Temperatura de mistura (°C) | Tensão (kV) | Distância de trabalho (cm) | Rotação média do coletor (rpm) |
|----------------|---|--|------------------------|---|---|
| AM1 | 0,16 | 60 | 18 | 7 | 120 |
| AM2 | 0,16 | 60 | 20 | 7 | 120 |
| AM3 | 0,14 | 70 | 23 | 7 | 130 |
| AM4 | 0,16 | 60 | 23 | 7 | 170 |
| AM5 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 140 |
| AM6 | 0,13 | 70 | 28 | 10 | 170 |
| AM7 | 0,14 | 70 | 28 | 7 | 120 |
| AM8 | 0,14 | 70 | 25 | 7 | 140 |
| AM9 | 0,13 | 70 | 28 | 7 | 170 |
| AM10 | 0,13 | 70 | 25 | 7 | 170 |
| AM11 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 |

Com esses parâmetros determinou-se qual a condição produzia mantas eletrofiadas com nanofibras fibras mais homogêneas, livre de defeitos, e com deposição de maior quantidade de material no coletor, tal condição foi utilizada como padrão. A partir das amostras produzidas foram realizadas dopagens com progesterona nas concentrações 2, 4, 6 e 8% m de progesterona, em relação à massa de polímero.

3.3.2 Preparo da solução

Foram preparadas duas soluções: PVOH/água destilada e PVOH/água destilada/progesterona. O PVOH na forma de grânulos foi pesado com o auxílio de uma balança analítica com precisão de quatro casas decimais e a água destilada foi medida com um pipetador. Ambos foram colocados no béquer e foram misturados no agitador magnético à

temperatura que variou entre 60 e 70⁰C, de acordo com a condição estudada (tabela 1), tempo de dissolução foi de aproximadamente 20 minutos.

Após a solubilização e homogeneização as soluções foram resfriadas até a temperatura ambiente, ~24⁰C, ficando prontas para serem eletrofiadas.

Para a preparação das soluções de PVOH/água destilada/progesterona, o hormônio foi acrescentado à solução de PVOH/água destilada logo após o resfriamento e novamente misturada no agitador magnético na temperatura ambiente. Até a concentração de 8% de progesterona obteve-se mistura homogênea, para concentrações maiores observou-se a formação de suspensão com partículas de progesterona dispersas na solução PVOH/água destilada.

3.3.3 Eletrofição

A eletrofição das soluções foi realizada utilizando o aparato descrito na seção 3.2. Com o equipamento montado, o coletor e fonte devidamente aterrados, a solução polimérica foi despejada na seringa e conectada ao eletrodo de cobre. A tensão e a rotação do coletor foram devidamente ajustadas e o tempo de processamento foi fixado em 30 minutos para todas as amostras. O coletor não mantém constante a velocidade de rotação durante todo o experimento, desta forma a rotação foi monitorada com utilização de tacômetro e os valores foram registrados, obtendo-se o valor médio de rotação do coletor.

3.4 Caracterização

Foram executadas algumas técnicas de caracterização de polímeros para investigação das características das nanofibras produzidas.

3.4.1 Morfologia das mantas eletrofiadas

A morfologia das mantas eletrofiadas de PVOH e PVOH/progesterona foi avaliada por microscopia eletrônica de varredura (MEV) no laboratório de caracterização do departamento de engenharia de materiais (DEMat) do CEFET MG. Foi utilizado o Microscópio Eletrônico de Varredura da Shimadzu, modelo SSX-550. As amostras analisadas foram cortadas junto com o substrato de alumínio, com auxílio de tesoura, e posteriormente coladas na fita de carbono dupla face. A superfície das amostras foi recoberta com fina camada de ouro para a análise. O diâmetro médio das nanofibras produzidas foi calculado utilizando o software Image-Pro Plus, versão 4.5, da MediaCybernetics; foram realizadas 100 medições do

diâmetro das nanofibras, para minimizar o erro envolvido no procedimento. Os dados foram tratados no *software* OriginPro 8.0.

3.4.2 Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

O comportamento térmico das mantas eletrofiadas foi avaliado através da técnica de calorimetria diferencial de varredura (DSC). O ensaio DSC foi realizado no laboratório de caracterização de materiais situado no DEMat do CEFETMG. O equipamento utilizado para análise foi o DSC-60 da marca Shimadzu. As amostras para análise foram obtidas a partir da retirada das mantas do substrato. As massas das amostras foram pesadas em balança analítica de precisão tipo BEL, a massa de amostra analisada variou entre 6 ± 1 mg. O ensaio foi realizado em atmosfera de nitrogênio com fluxo do gás de 50 ml/min e velocidade de $10^\circ\text{C}/\text{min}$. Duas corridas foram realizadas no ensaio. Primeiramente a amostra foi aquecida de 25°C até 250°C , em seguida foi realizado resfriamento até 30°C e novo aquecimento até 250°C . Os valores da temperatura de fusão (T_m), temperatura de cristalização (T_c) e a entalpia de fusão (ΔH_f) das amostras foram calculados com auxílio do software TA60. Para o cálculo do grau de cristalinidade (%C) das amostras foi calculada a área do pico endotérmico, relativo à T_m das mantas, que representa o valor de ΔH_f . Posteriormente esse valor foi substituído na equação 1 (MUNARO):

$$\%C = \frac{\Delta H_f}{\Delta H_o \times (1-w)} \times 100\% (1)$$

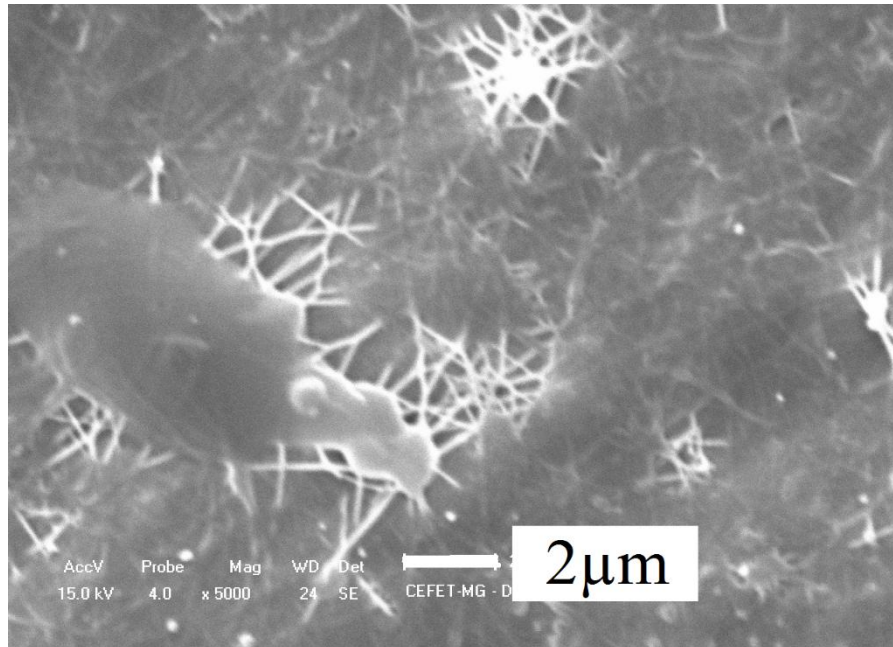
onde: ΔH_f é a entalpia de fusão de cada amostra; ΔH_o é a entalpia de fusão do PVOH 100% cristalino, considerada como 138,6 J/g, valor encontrado na literatura (DA COSTA, 2012); e w é o percentual de progesterona nas amostras.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

4.1 Análise do resultado do MEV e cálculo do diâmetro das fibras

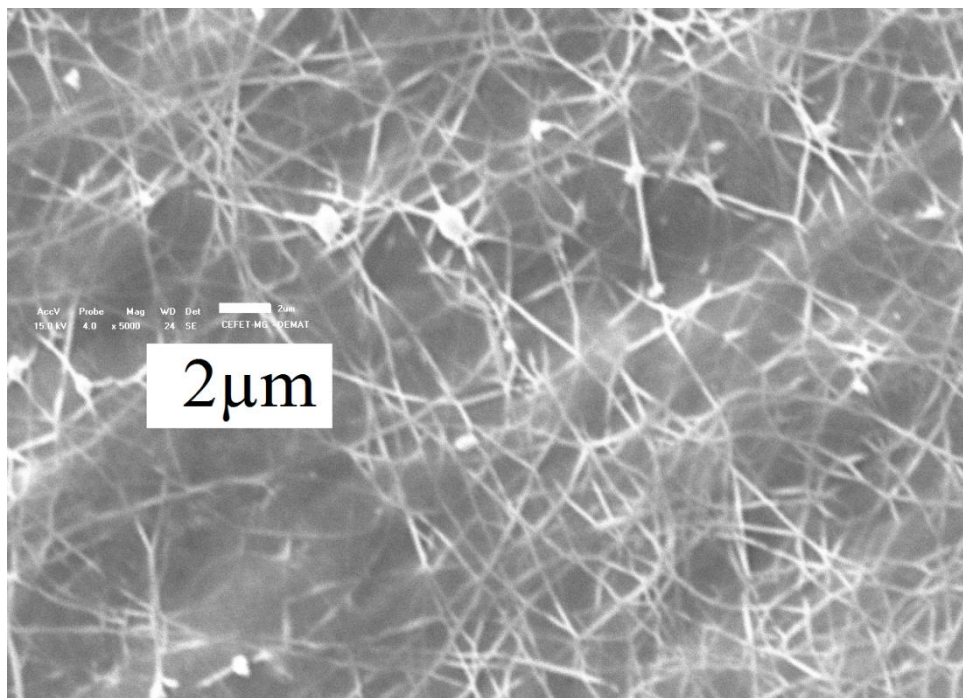
Os resultados da caracterização morfológica das amostras produzidas nesse estudo são apresentadas nessa seção. As figuras 11 e 12 apresentam as micrografias obtidas para as amostras AM1 e AM2, essas amostras se diferenciam pela tensão aplicada que foi de 18 e 20 kV, respectivamente, e são os testes iniciais do experimento. As amostras foram sendo analisadas à medida que foram sendo produzidas, afim de determinar quais as condições de processo resultam na obtenção de mantas de nanofibras livre de defeitos.

Figura11 – Amostra AM1: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 18kV; distância de trabalho 7cm.



Fonte: Autora.

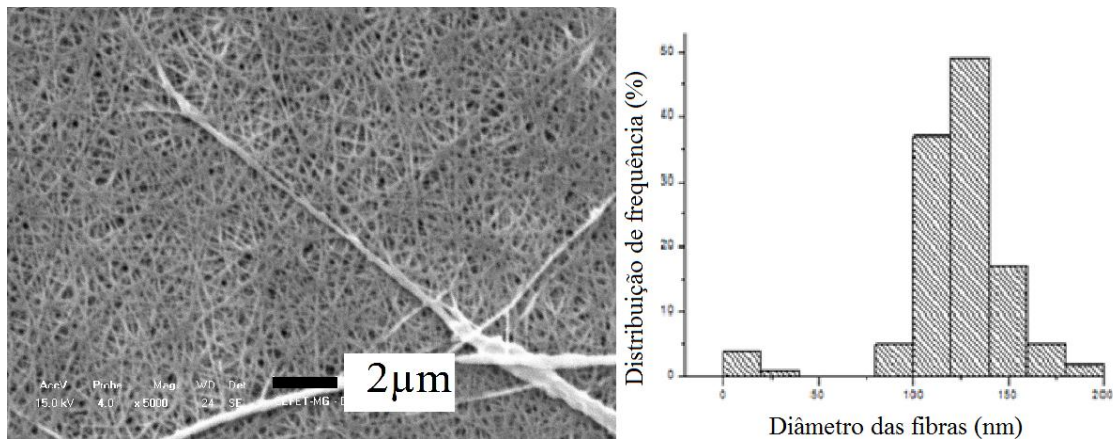
Figura 12 – Amostra AM2: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 20kV; distância de trabalho 7cm.



Fonte: Autora.

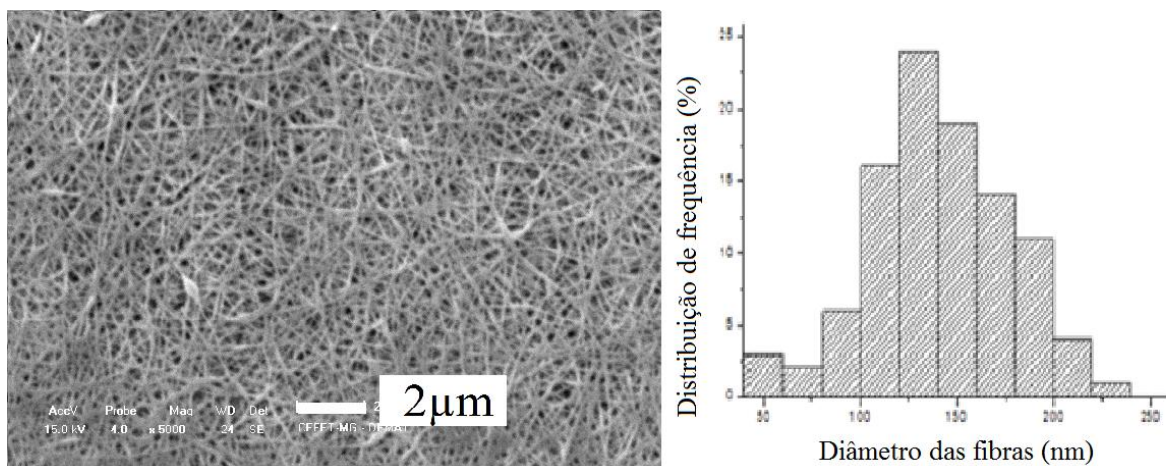
A morfologia das amostras AM1 e AM2, evidencia a formação de um filme polimérico entre algumas poucas fibras. Para a produção da amostra AM2 foi aplicado o maior valor de tensão (20 kV), comparativamente a amostra AM2 apresenta maior formação de fibras, indicando que a tensão maior foi mais efetiva. Com base nessas análises, os parâmetros de processo foram modificados e outras soluções foram produzidas e eletrofiadas. As figuras 13 a 21 apresentam os resultados de MEV e gráficos de distribuição de diâmetro das fibras, e a tabela 2 apresenta o diâmetro médio das nanofibras e o desvio-padrão de cada amostra, além dos parâmetros.

Figura 13 – Amostra AM3: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 23kV; distância de trabalho 7cm.



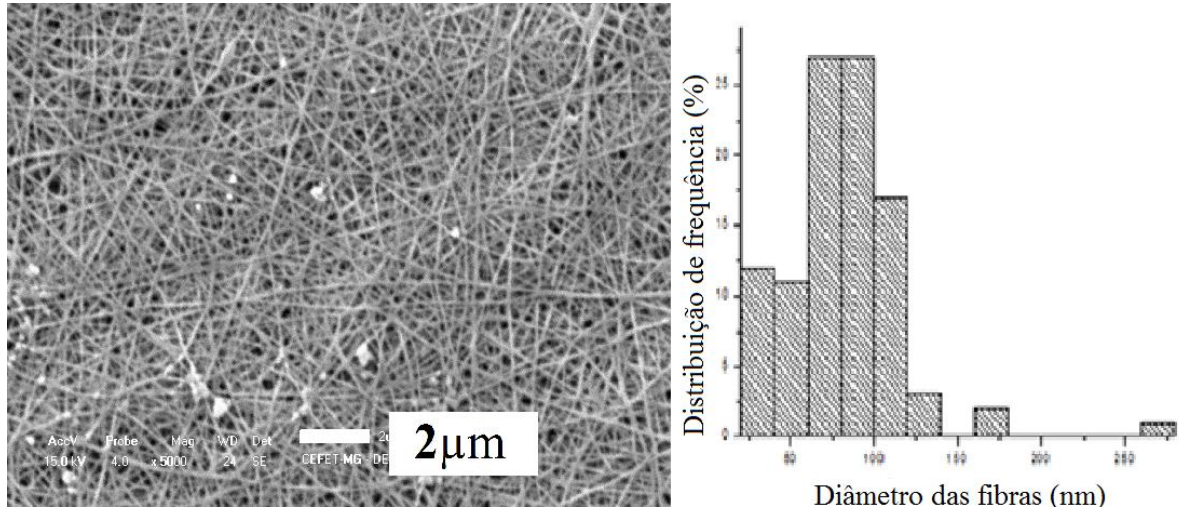
Fonte: Autora.

Figura 14 – Amostra AM4: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 23kV; distância de trabalho 7cm.



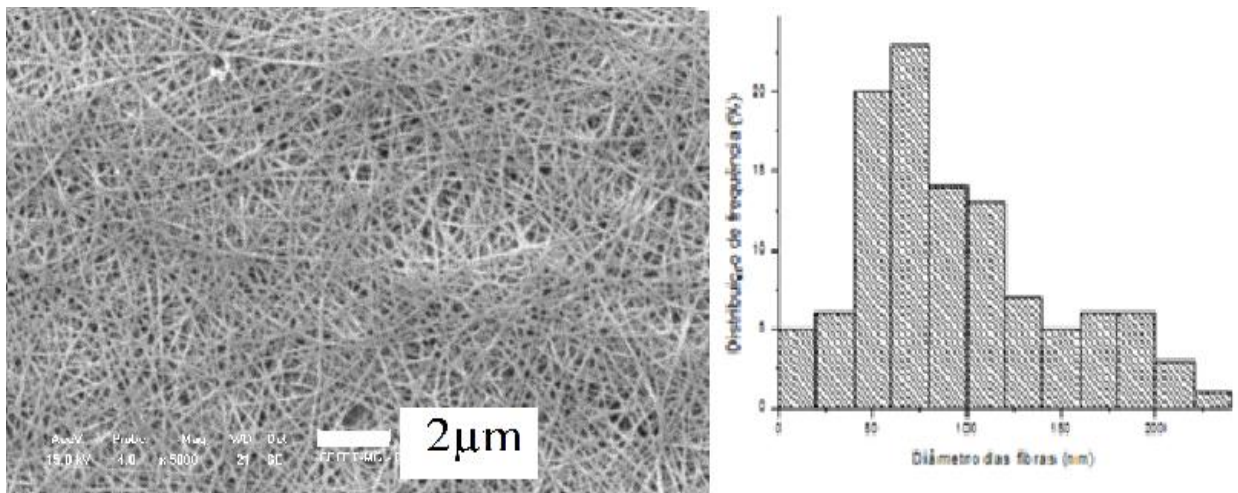
Fonte: Autora.

Figura 15 – Amostra AM5: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm.



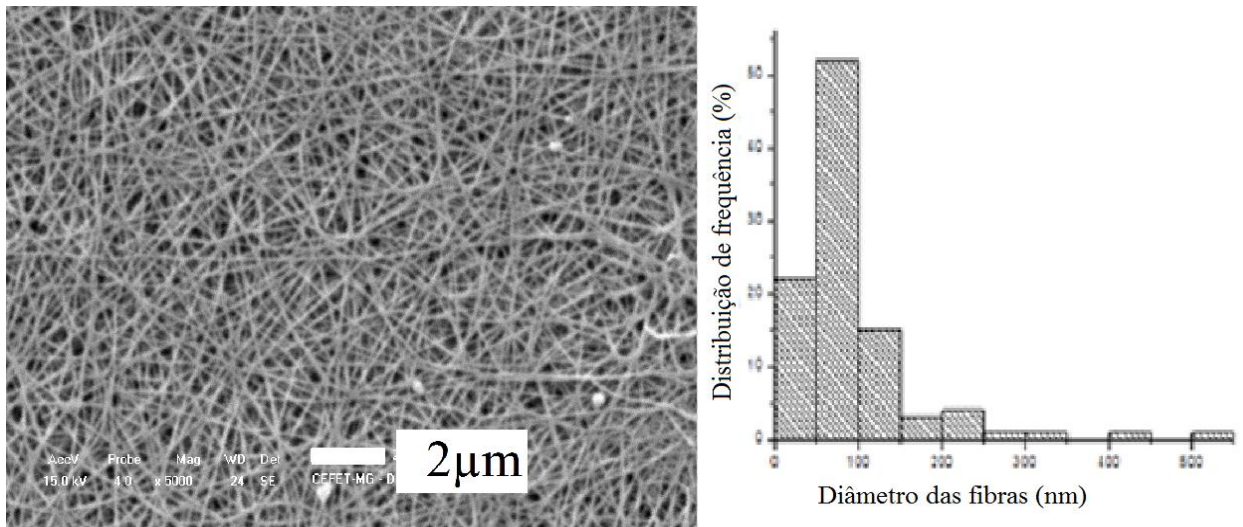
Fonte: Autora.

Figura 16 – Amostra AM6: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 10cm.



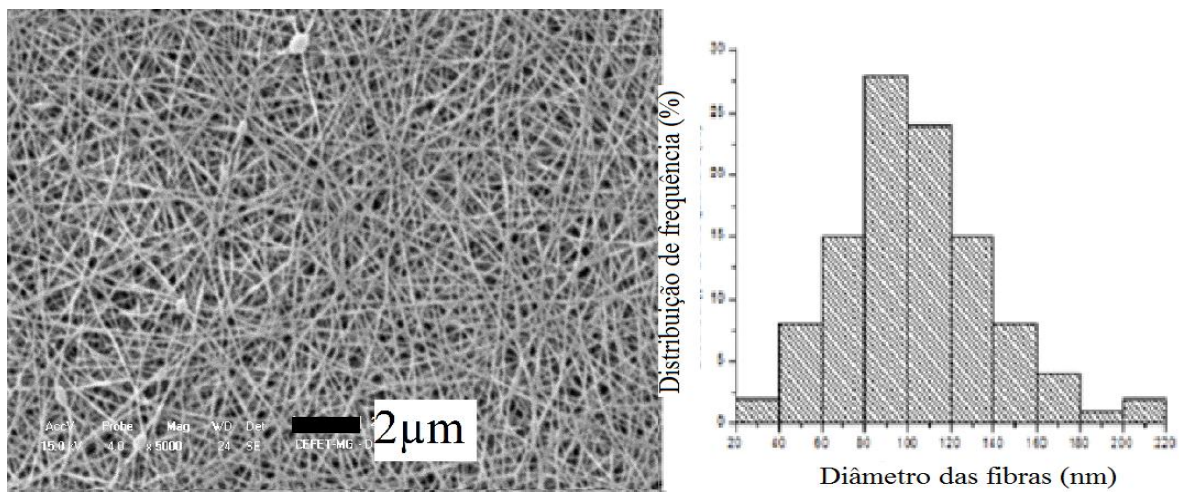
Fonte: Autora.

Figura 17 – Amostra AM7: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm.



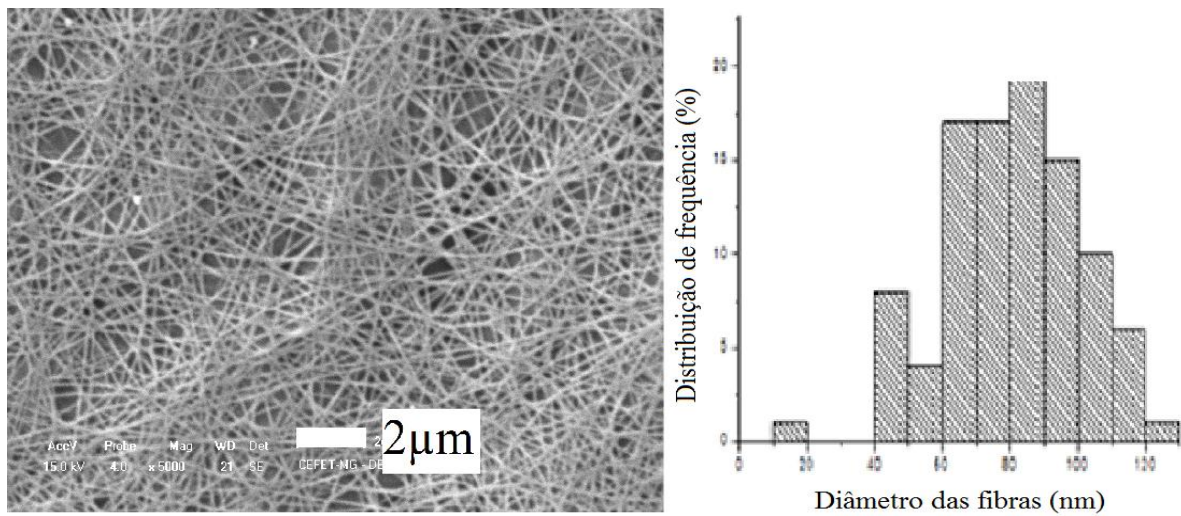
Fonte: Autora.

Figura 18 – Amostra AM8: concentração 0,14g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 25kV; distância de trabalho 7cm.



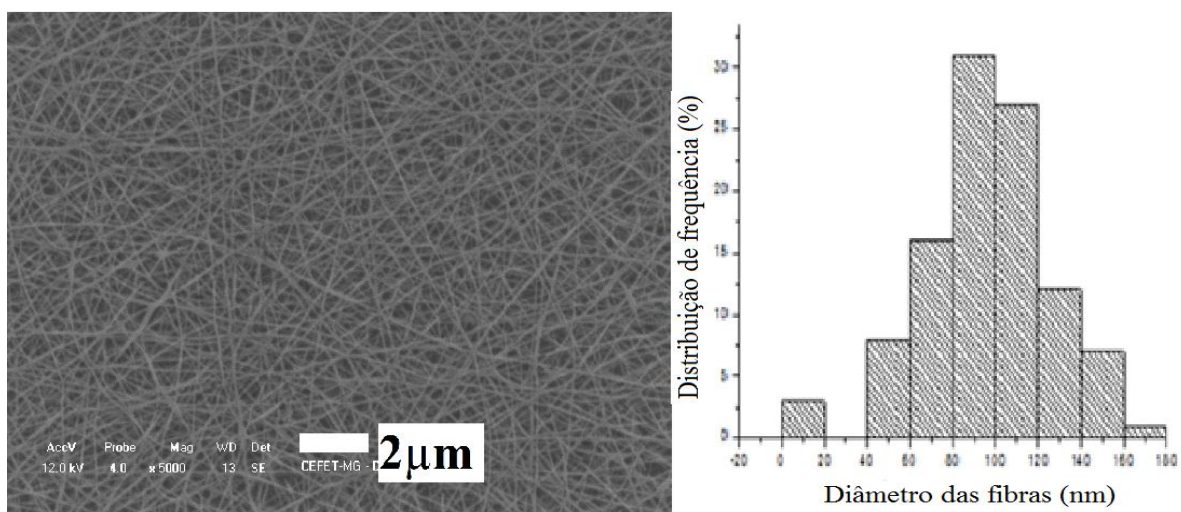
Fonte: Autora.

Figura 19 – Amostra AM9: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm.



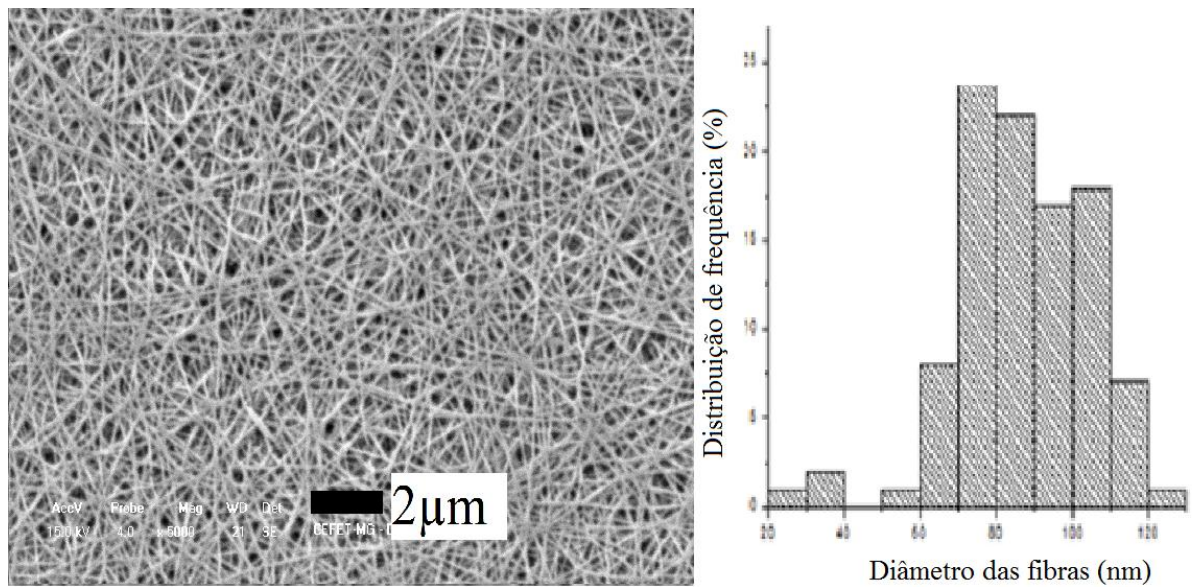
Fonte: Autora.

Figura 20 – Amostra AM10: concentração 0,13g/ml; temperatura de mistura 70°C; tensão 25kV; distância de trabalho 7cm.



Fonte: Autora.

Figura 21 – Amostra AM11: concentração 0,16g/ml; temperatura de mistura 60°C; tensão 28kV; distância de trabalho 7cm.



Fonte: Autora.

Tabela 2 – Diâmetro médio e desvio-padrão e parâmetros das amostras PVOH/H₂O.

| Amostra | Concentração PVOH/H ₂ O (g/mL ⁻¹) | Temperatura de mistura (°C) | Tensão (kV) | Distância de trabalho (cm) | Rotação média do coletor (rpm) | Diâmetro médio (nm) | Desvio padrão |
|---------|--|-----------------------------------|----------------|-------------------------------------|--|---------------------------|------------------|
| AM1 | 0,16 | 60 | 18 | 7 | 120 | -- | -- |
| AM2 | 0,16 | 60 | 20 | 7 | 120 | -- | -- |
| AM3 | 0,14 | 70 | 23 | 7 | 130 | 124 | 29 |
| AM4 | 0,16 | 60 | 23 | 7 | 170 | 136 | 36 |
| AM5 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 140 | 81 | 34 |
| AM6 | 0,13 | 70 | 28 | 10 | 170 | 81 | 50 |
| AM7 | 0,14 | 70 | 28 | 7 | 120 | 77 | 75 |
| AM8 | 0,14 | 70 | 25 | 7 | 140 | 100 | 34 |
| AM9 | 0,13 | 70 | 28 | 7 | 170 | 82 | 19 |
| AM10 | 0,13 | 70 | 25 | 7 | 170 | 97 | 28 |
| AM11 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 87 | 17 |

Fonte: Autora.

Todas as condições apresentadas nas Figuras 19 a 21 formaram fibras, a quantidade de material depositado no substrato, o diâmetro médio e distribuição de diâmetros das fibras variou.

Para análise da influência da tensão aplicada nas fibras resultantes, foram comparadas, de maneira isolada, as amostras AM3, AM7 e AM8. Desta forma, foram escolhidas amostras com a mesma concentração e com tensões diferentes. Tais amostras possuem a concentração de 0,14g/ml, distância de trabalho de 7 cm e valores de tensões iguais a 23, 28 e 25 kV. Foi observado um decréscimo do diâmetro médio das fibras com o aumento da tensão, ou seja, o acréscimo da tensão provocou um aumento da velocidade do jato, resultando no decréscimo do volume da gota e da remoção mais rápida da solução na agulha. Além disso, com o aumento da tensão, ocorre o aumento da habilidade de espalhamento da gota.

De um modo geral, as amostras que apresentaram maiores valores de diâmetro médio, ou seja, menores valores de tensão aplicada mostraram maior tendência em formar coágulos, gotas e filmes. Esse mesmo comportamento foi observado por Bretas et al. (BRETAS et al., 2006) utilizando-se soluções de PVOH (12,4% m/v) em água destilada com 1% m/v de cloreto de alumínio em solução, eletrofiadas nas tensões de 15 e 18 kV.

Foi também analisada a influência da concentração da solução de PVOH e água no diâmetro e morfologia das fibras. Desta forma foram estudadas as amostras produzidas com tensão igual a 28kV, pois tal condição está presente na maioria das amostras. São elas: AM5 e AM11 (com concentração de 0,16g/ml); AM7 e AM8 (concentração de 0,14g/ml) e; AM6 e AM9 (com concentração de 0,13g/ml). Foi verificado que para concentrações maiores, para a tensão de 28kV, as mantas apresentaram menor dispersão dos diâmetros.

A amostra AM11 foi escolhida como padrão, por se apresentar mais homogênea e com fibras mais regulares, justificando possuir o menor desvio-padrão (17nm) dentre as demais amostras. Além disso, essa apresentou maior deposição de material no coletor durante sua eletrofição. Portanto, reproduzindo os parâmetros de AM11, ou seja, concentração de 0,16g/ml, distância de trabalho de 7cm, tensão de 28kV, foram preparadas as soluções com 2, 4, 6 e 8% m de progesterona, em relação à massa de PVOH, como mostrado na tabela 3.

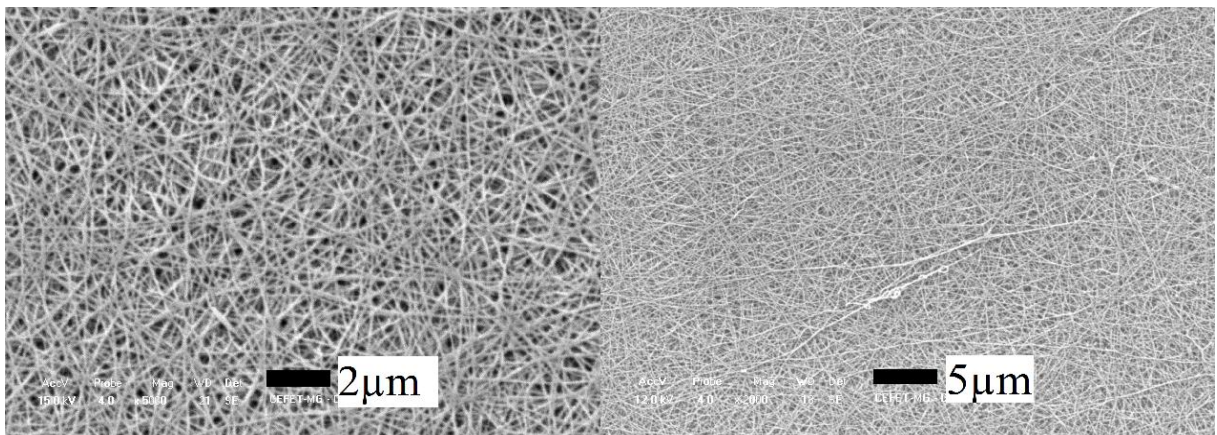
Tabela 3 – Amostras de PVOH, água destilada e progesterona.

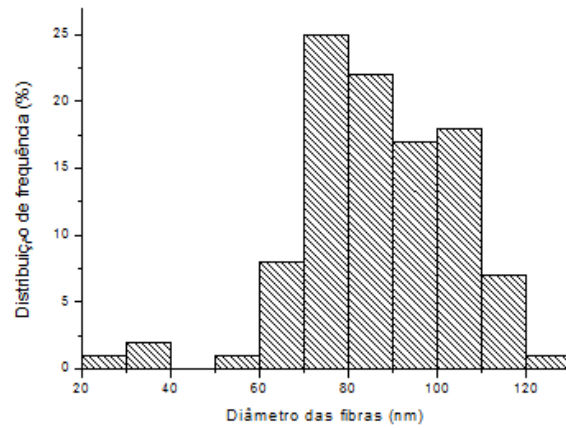
| Amostras | Percentual de progesterona |
|----------|----------------------------|
| AMP1 | 0% |
| AMP2 | 2% |
| AMP3 | 4% |
| AMP4 | 6% |
| AMP5 | 8% |

Fonte: Autora.

As soluções apresentadas na tabela foram preparadas e eletrofiadas. As figuras 22 a 26 apresentam os resultados das análises de MEV e os gráficos de distribuição percentual de diâmetros das fibras para essas condições. A tabela 4 apresenta o diâmetro médio das nanofibras e o desvio-padrão de cada amostra.

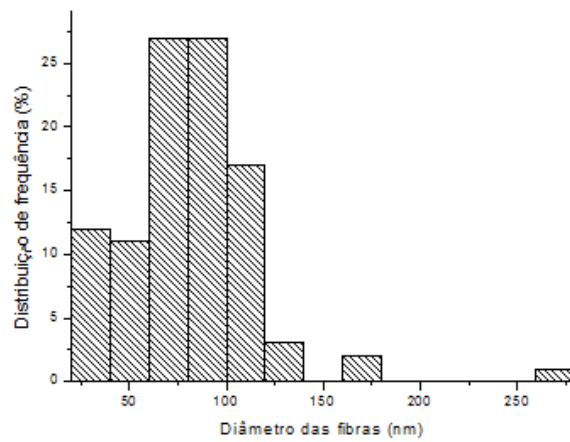
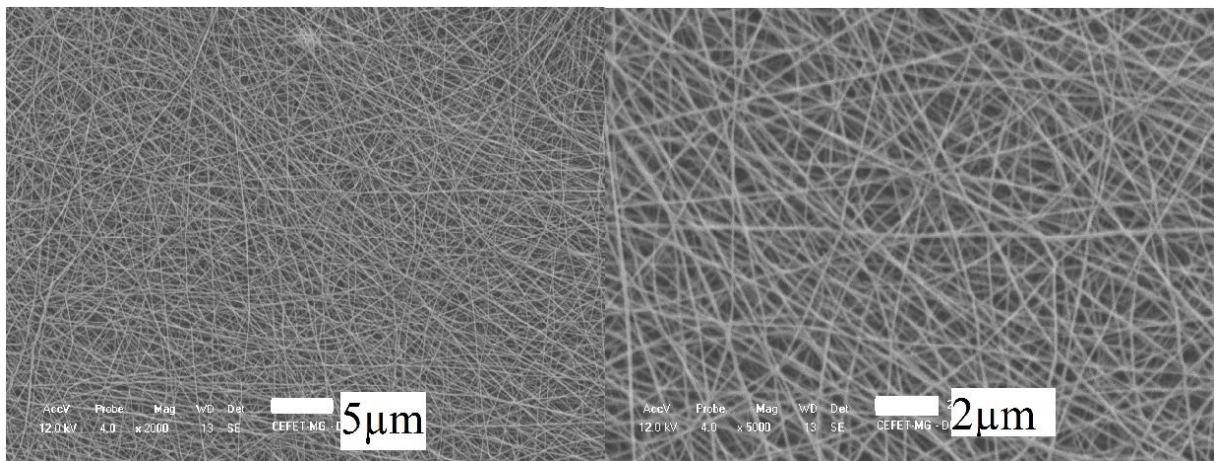
Figura 22 – Amostra AMP1: 0% de progesterona.





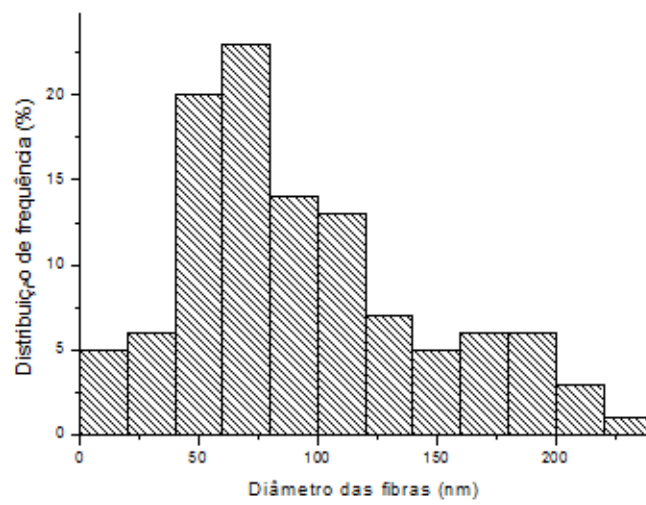
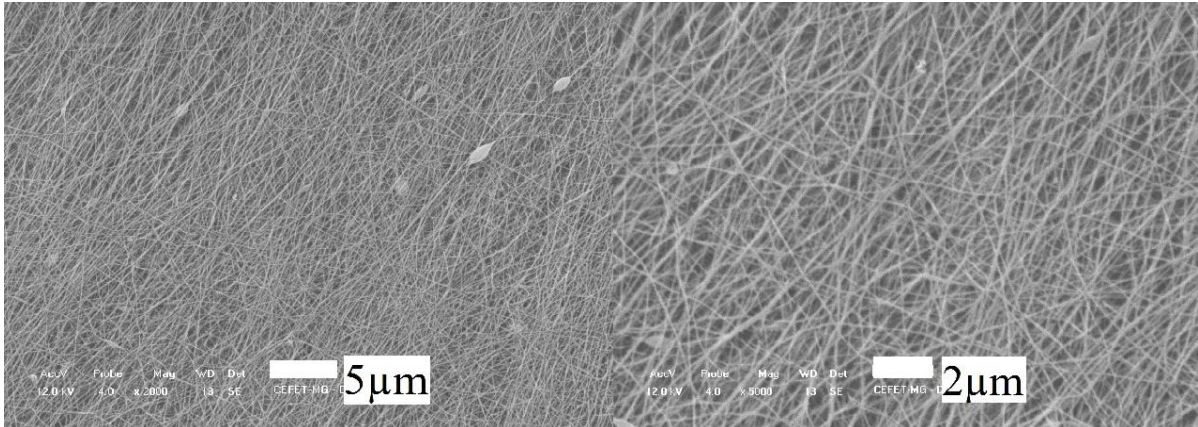
Fonte: Autora.

Figura 23 – Amostra AMP2: 2% de progesterona.



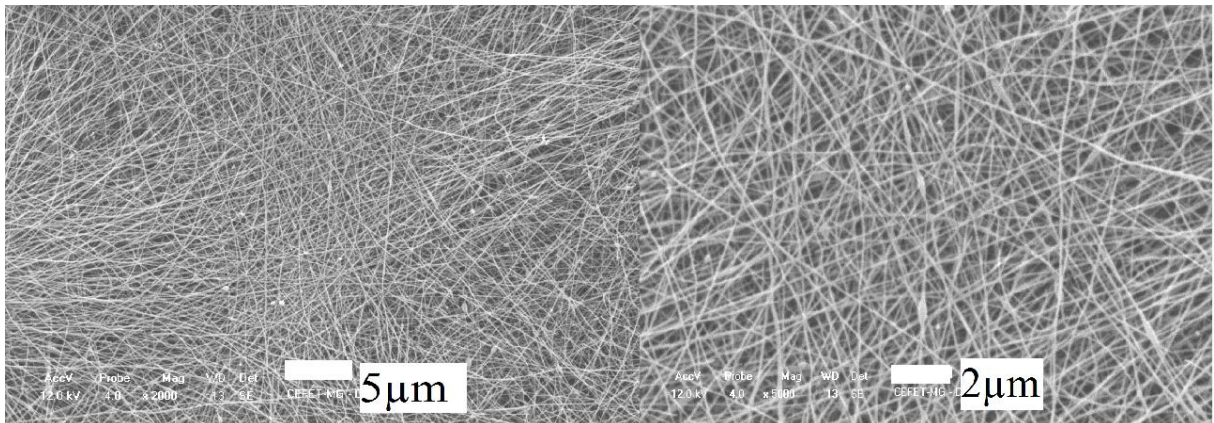
Fonte: Autora.

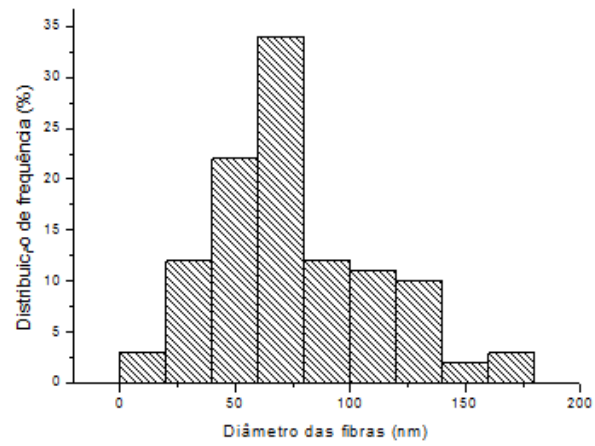
Figura 24 – Amostra AMP3: 4% de progesterona.



Fonte: Autora.

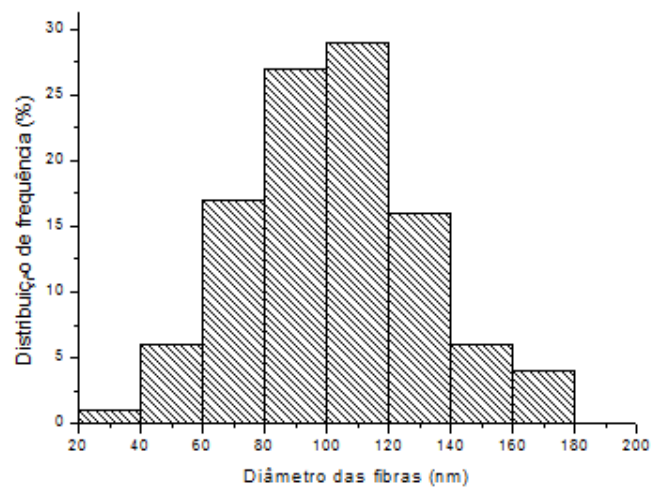
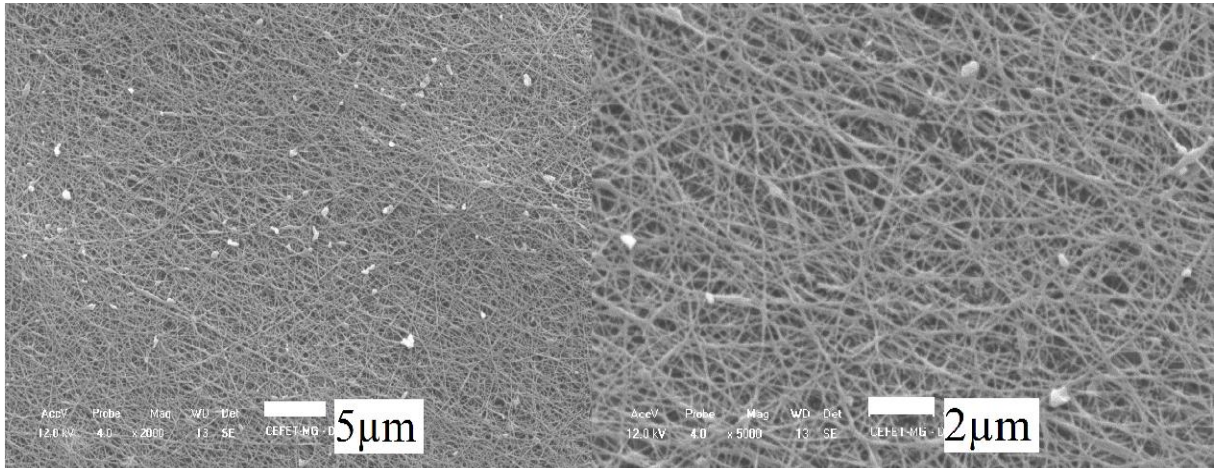
Figura 25 – Amostra AMP4: 6% de progesterona.





Fonte: Autora.

Figura 26 – Amostra AMP5: 8% de progesterona.



Fonte: Autora.

Tabela 4 Diâmetro médio e desvio-padrão e parâmetros das amostras PVOH/H₂O/progesterona.

| Amostra | Concentração PVOH/H₂O (g.mL⁻¹) | Temperatura de mistura (°C) | Tensão (kV) | Distância de trabalho (cm) | Rotação média do coletor (rpm) | Diâmetro médio (nm) | Desvio Padrão (nm) |
|----------------|---|------------------------------------|--------------------|-----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| AMP1 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 87 | 17 |
| AMP2 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 80 | 34 |
| AMP3 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 74 | 74 |
| AMP4 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 70 | 34 |
| AMP5 | 0,16 | 60 | 28 | 7 | 120 | 100 | 29 |

Fonte: Autora.

Houve um decréscimo do diâmetro médio das fibras com o aumento do percentual de progesterona, de 0 a 6% m. Para a amostra AMP5, com 8% de hormônio, foi observado o maior maior valor de diâmetro dentre as condições estudadas. Além disso, é possível perceber grande irregularidade no diâmetro ao longo do comprimento das fibras, o que pode ser explicada pela super saturação de progesterona na solução.

De modo geral, as amostras apresentaram larga distribuição de diâmetros, o que pode estar relacionado com a dificuldade de controle de rotação do coletor ou para o controle da vazão da solução no capilar durante a eletrofição.

As amostras com o percentual de 0 a 6% de progesterona, não apresentaram diferença significativa em sua viscosidade, porém a com 8% mostrou alta viscosidade discrepante em relação às demais soluções, o que favoreceu a geração da amostra com um diâmetro médio de fibras maior devido a dificuldade de formação do jato, o mesmo foi observado por Bretas et al, 2006, em seu trabalho.

4.2 Análise térmica

Os resultados obtidos para a análise térmica das mantas produzidas são apresentadas a seguir. Para avaliar as características de fusão e cristalinidade das amostras eletrofiadas e

determinar a influência da incorporação de progesterona nessas propriedades foram selecionadas uma amostra do PVOH na forma de grânulos, como fornecido pelo fabricante, uma amostra da nanofibras de PVOH sem adição de progesterona e amostras das mantas de nanofibras contendo 4 e 8% de progesterona, além da análise da progesterona na forma de pó. Na tabela 17 são apresentados os valores das temperatura de evaporação do solvente residual das fibras (água), T_{evap} , a temperatura de cristalização das amostras, T_c , a temperatura de fusão, T_m , a entalpia de fusão, referente ao primeiro aquecimento, ΔH_f e a porcentagem de cristalinidade das amostras.

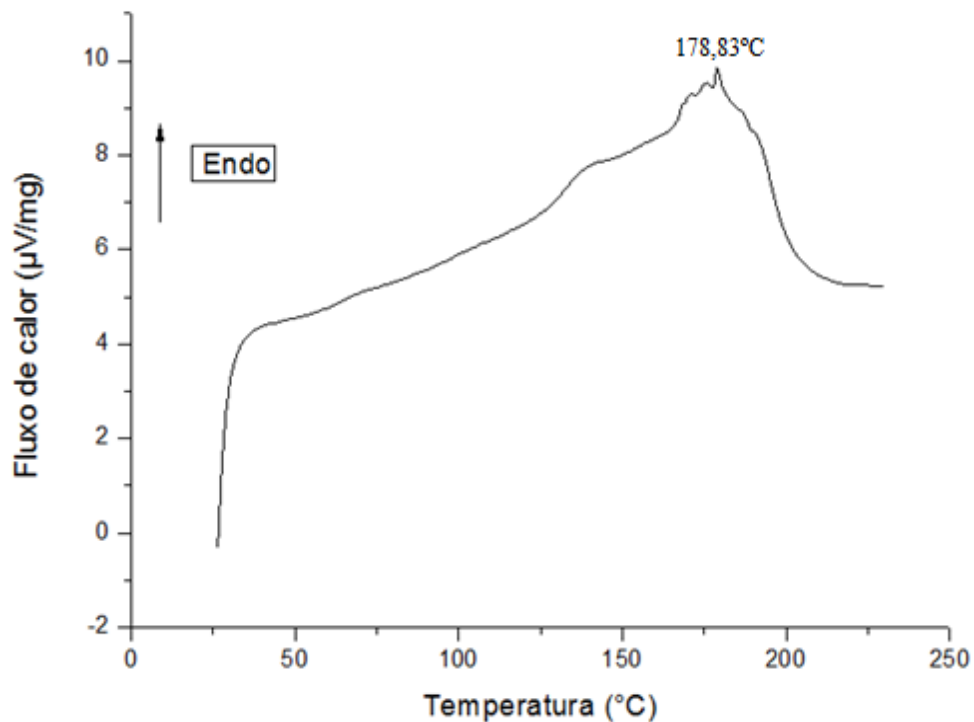
Tabela 17 – Temperatura de evaporação do solvente residual das fibras (água), T_{evap} , temperatura de cristalização das amostras T_c , a temperatura de fusão T_m , entalpia de fusão referente ao primeiro aquecimento ΔH_f e a porcentagem de cristalinidade %C.

| AMOSTRA | T_{evap} (°C) | T_c (°C) | T_m (°C) | ΔH_f | %C |
|--|------------------------|------------|------------|--------------|------|
| AMP1 | | | | | |
| (nanofibras com 0% de progesterona) | 84,0 | 100,5 | 192,0 | 66,7 | 48,1 |
| AMP2 | | | | | |
| (nanofibras com 4% de progesterona) | 85,5 | 102,3 | 190,1 | 29,4 | 22,6 |
| AMP5 | | | | | |
| (nanofibras com 8% de progesterona) | 64,6 | 105,9 | 191,1 | 14,8 | 11,6 |
| Grânulos de PVOH | 87,1 | 116,1 | 178,8 | 82,3 | 59,4 |
| Progesterona | -- | -- | 203,5 | -- | -- |

Fonte: Autora.

De acordo com a tabela 17, pode-se observar que a temperatura de cristalização das amostras sofre influência do processamento (eletrofiação). A T_c obtida para os grânulos de PVOH foi de 116°C , enquanto a T_c das nanofibras foi aproximadamente 100°C . A presença da progesterona não alterou a T_c das nanofibras. Esse resultado foi obtido a partir das curvas de resfriamento. A seguir são apresentadas as curvas DSC para o primeiro aquecimento das amostras, e em seguida a discussão dos resultados. A curva obtida de DSC dos grânulos de poli(álcool vinílico) está apresentada na Figura 27.

Figura 27-Curva de DSC dos grânulos de PVOH.

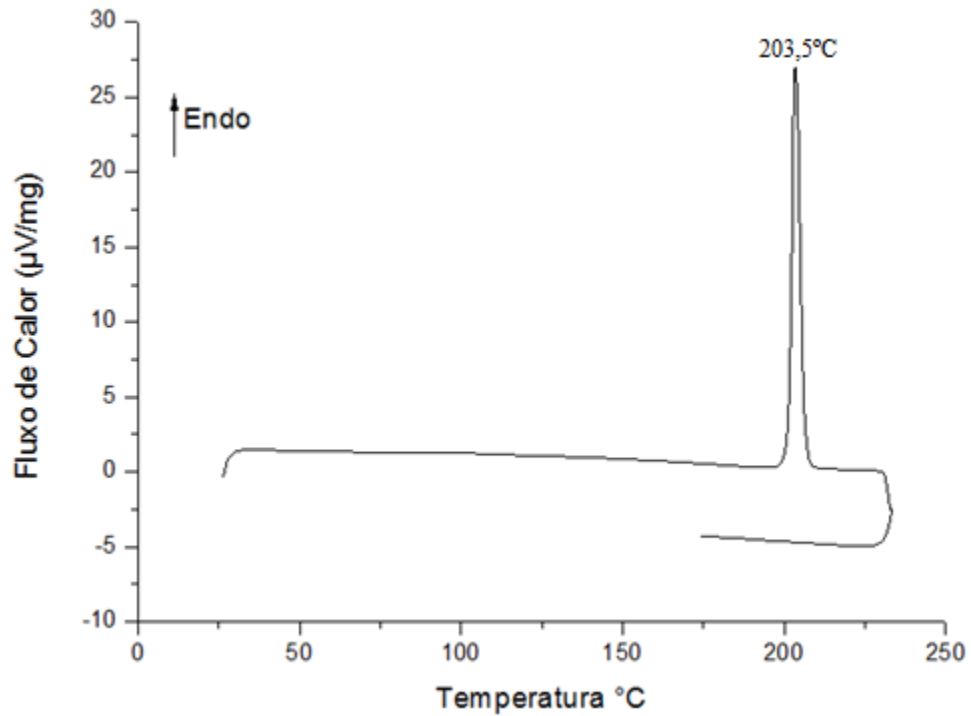


Fonte: Autora.

A curva de DSC dos grânulos de PVOH apresenta endoterma próxima à temperatura de $178,83^\circ\text{C}$ que é correspondente à fusão do polímero, valor que está coerente com a literatura. Além disso, a curva apresentou pico largo de fusão, indicando a presença de larga distribuição de cristais, ou seja uma população de cristais mais perfeitos, com lamelas mais espessas e que portanto necessitam de maior quantidade de energia para fundir, e também uma população de cristais menos perfeitos, com defeitos e/ou lamelas menos espessas. A

crystalinidade obtida para o PVOH na forma de grânulos foi de 59,4% (tabela 17) e não foi observada a endoterma referente a perda de água para essa amostra. A figura 28 apresenta a curva de DSC da progesterona, na forma de pó, gerada durante o aquecimento.

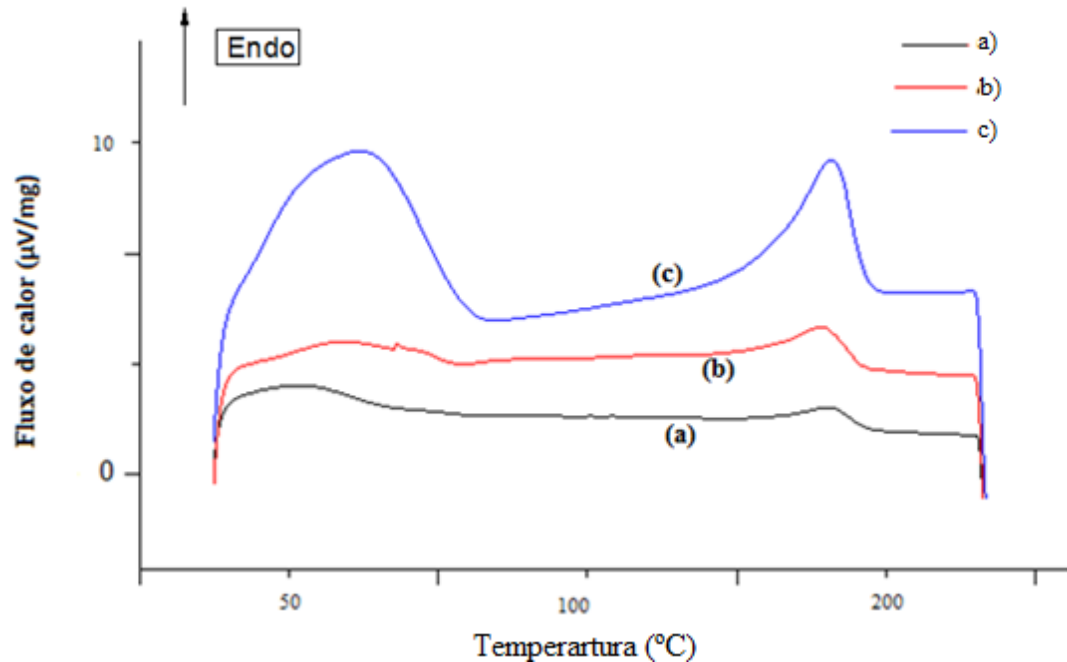
Figura 28-Curva de DSC da progesterona.



Fonte: Autora.

A curva de DSC da progesterona apresenta pico estreito referente à fusão do material na temperatura de 203,5°C. As curvas de DSC obtidas para as mantas eletrofiadas são apresentadas na Figura 29 e foram geradas durante o primeiro aquecimento.

Figura 29 – Curvas de DSC (aquecimento): a) amostra AMP1: 0% de progesterona; b) amostra AMP3: 4% de progesterona; c) amostra AMP5: 8% de progesterona.



Fonte: Autora.

As curvas de DSC para as mantas de nanofibras apresentaram endoterma em torno de 80°C (tabela 17) que foi atribuída a presença de solvente residual, água destilada, que foi evaporada durante a análise de DSC. As nanofibras também apresentaram endoterma referente a fusão da fase cristalina do PVOH, T_m , que foi observadas nas temperaturas de 192,0°C, 190,1°C e 191,1°C, para as amostras AMP1 (com 0% de progesterona), AMP3 (com 4% de progesterona) e a amostra AMP5 (com 8% de progesterona), respectivamente. Esse resultado evidencia que as nanofibras eletrofiadas apresentam T_m muito superior à T_m dos grânulos de PVOH, 178,8 °C. Devido à orientação induzida no processo de formação de cristais mais perfeitos, com lamelas mais espessas, necessitando de mais energia para fundir, desta forma, com maior temperatura de fusão. Os resultados também mostraram que as curvas de DSC para as nanofibras eletrofiadas de PVOH são mais estreitas, indicando que uma população de cristais mais homogêneos foi induzida pelo processo. Contudo, a cristalinidade das fibras de PVOH foi menor do que dos grânulos. A adição de progesterona nas fibras levou a redução ainda maior da cristalinidade das amostras, a cristalinidade das amostras estudadas foi de, 48,1%, 22,6% e 11,6% para as amostras AMP1 (com 0% de progesterona), AMP3 (com 4% de progesterona) e a amostra AMP5 (com 8% de progesterona), respectivamente,

enquanto a cristalinidade dos grânulos de PVOH foi de 59,4%. Ou seja, a progesterona ocasionou alterações na porcentagem de cristalinidade das fibras. As alterações verificadas nas fibras com a incorporação da progesterona, indicam que o hormônio foi incorporado com sucesso ao polímero.

5 CONCLUSÕES

Nesse trabalho foram determinadas condições ótimas para a fabricação de mantas eletrofiadas de PVOH com progesterona. A condição ótima foi a que resultou na formação de fibras uniformes, livres de defeitos, com maior teor de progesterona incorporada, esta foi a condição de concentração de 0,16g/ml, distância de trabalho de 7cm e a aplicação de 28kV, com 6% m de progesterona e diâmetro médio de 70 ± 34 nm. Através da variação dos parâmetros de processo foi verificado que o aumento da tensão reduz o diâmetro médio das fibras, a adição de progesterona também afeta o diâmetro das fibras obtidas, diminuindo os mesmos. A adição da progesterona também afeta a cristalinidade das mantas eletrofiadas de PVOH, reduzindo a mesma, contudo não altera o comportamento de fusão (T_m) e cristalização (T_c) do polímero.

5 SUGESTÕES PARA TRABALHOS FUTUROS

- Avaliar qual o efeito da incorporação da progesterona nas propriedades mecânicas, na estabilidade térmica das mantas eletrofiadas de PVOH;
- Avaliar o perfil de liberação controlada da progesterona a partir das mantas eletrofiadas de PVOH;
- Alterar o grau de hidrólise do PVOH;
- Estudar a incorporação de outras substâncias ativas em mantas eletrofiadas de PVOH.

7 REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICAS

- BOLTO, Brian et al. **Crosslinked poly (vinyl alcohol) membranes**. Elsevier, 2009.
- BOTAN, Rodrigo et al. **Síntese e Caracterização de Nanocompósitos Esfoliados de Poliestireno – Hidróxido Duplo Lamelar Via Polimerização In Situ**. Campinas, 2011.
- BRANCIFORTI, Marcia C. et al. **Thermal and structural characterization of nanofibers of poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning**. São Paulo, Brasil, 2008.
- BRETAS, Rosario E. S. et al. **Eletrofiação do poli(álcool vinílico) via solução aquosa**. Departamento de Engenharia de Materiais, UFSCar São Paulo, 2006.
- CANEVAROLO, Junior, V. **Ciência dos polímeros: um texto básico para tecnólogos e engenheiros**, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.
- CANEVAROLO, Junior, V. **Técnicas de caracterização de polímeros**, São Paulo: Artliber Editora Ltda, 2002.
- COELHO, Antonio C. V.; SANTOS, Pérsio de Souza; SANTOS, Helena de Souza. **Argilas especiais o que são, caracterização e propriedades**. 2017. 146 f.
- COELHO, Caio Parra Dantas. **Obtenção e caracterização de nanocompósitos de poliestireno e argilas esmectíticas**. São Paulo, 2008.
- COSTA, Rodrigo G. F. et al. **Eletrofiação de polímeros em solução, Parte I: fundamentação teórica**. p. 170-177. 2012.
- COSTA, Rodrigo G. F. et al. **Eletrofiação de polímeros em solução, Parte II: Aplicações e Perspectivas**. p. 178-185. 2012.
- COZZOLINO, Carlo A. et al. **Dye release behavior from polyvinylalcohol films in a hydro-alcoholic medium: influence of physicochemical heterogeneity**. Elsevier LTD, 2012.
- DA COSTA, Danyelle Rodrigues. **Hidrogéis de PVA-NaCMC para aplicação em curativos**. Universidade Federal do Rio de Janeiro. Rio de Janeiro, 2012.
- DA SILVA, Marlon Luiz Neves. **Compósitos de poli (álcool vinílico)-PVA com hidroxissais lamelares, intercalados com corantes aniônicos azo**. Universidade Federal do Paraná. Curitiba, 2012.
- DE LIMA, Camila Alves. **Determinação eletroanalítica do hormônio progesterona em fármacos utilizando eletrodo de filme de bismuto**. Dissertação. Florianópolis, 2012.

DE OLIVEIRA, Ariadne H. P et al. **Preparação e Caracterização de Microfibras de Poli(Álcool Vinílico)/Dióxido de Titânio**. Juazeiro, 2013.

EMO, Chiellini et al. **Biodegradation of poly (vinyl alcohol) based materials**. Department of Chemistry and Industrial Chemistry, University of Pisa, Pisa, Italy. Elsevier Ltd, 2002.

FAVAL, Nelson et al. **Caracterização e quantificação de argilo-minerais por difratometria de raios-x e termogravimetria**. 15f.

FERNANDES, V. M. **Comparação da imunolocalização de receptores em placentas de bovinos normais e clonados**. Belo Horizonte, 2012.

GOMES, Vera Marta Almeida. **Encapsulação de Ciprofloxacina em nanopartículas de poli(ácido láctico)**. 2009. 64 f. Dissertação (Mestrado) - Química Analítica e Controlo de Qualidade, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2009.

GONÇALVES, F.; CATALANI, L. H. **Co-eletrofição de soluções puras versus eletrofição de co-soluções: uma análise comparativa para produção de malhas híbridas eletrofiadas**. São Paulo.

GUERRINI, Lilia Müller. **Processamento de nanofibras por eletrofição de soluções poliméricas**.

HARADA, Júlio; WIEBECK, Hélio. **Plásticos de engenharia: Tecnologia e aplicações**. Artiliber Editora Ltda.

HUANG, Zheng-Ming; ZHANG, M. Kotaki; RAMAKRISHNA. **A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites**. Elsevier Ltd, 2003.

HURTGEN, Marie et al. **Photochemical properties and activity of water-soluble polymer/C60 nanohybrids for photodynamic therapy**. Macromolecular Journals, 2013.

Instituto de Pesquisas Tecnológicas. **Nanofibras**. São Paulo. Disponível em: <<http://www.ipt.br/solucoes/285-nanofibras.htm>>. Acesso em: 10 dez. 2014.

LOPES, Wellington. **Notas de aula: microscopia eletrônica de varredura**. Caracterização e Ensaio de Materiais. Departamento de Engenharia de Materiais: CEFET-MG: Belo Horizonte, 2014.

LOTTI, C. **Influência das condições de processamento na morfologia e nas propriedades mecânicas de sistemas poliméricos moldados por injeção e sua predição através de redes neurais artificiais**. 2004. Tese (doutorado em Engenharia de Materiais) – Programa de pós-graduação de Engenharia e Ciências dos Materiais, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

MARINI, Juliano et al. **Elaboration and properties of novel biobased nanocomposites with halloysite nanotubes and thermoplastic polyurethane from dimerized fatty acids.** Elsevier Ltd, 2014.

MUNARO, Marilda. **Desenvolvimento de blendas de polietileno com desempenho aperfeiçoado para utilização no setor elétrico.** Dissertação. Curitiba, 2007.

MUSETTI, Alessandro et al. **Poly(vinyl alcohol)- Based film potentially suitable for antimicrobial packaging applications.** Journal of Food Science, 2014.

OTHMAN, Nadras et al. Thermal properties of polyvinyl alcohol (PVOH)/Corn blend film. Malaysian Polymer Journal, 2011.

PASSOS, Adriano A. **Obtenção de Nanocompósito de EVA/SÍLICA e Caracterização por Ressonância Magnética Nuclear no Estado Sólido.** Rio de Janeiro, 2011.

RAMAKRISHNA, Seeram; et. al. **An introduction to eletrospinning and nanofibers. Singapura.** World Scientific Publishing Co. Pte. Ltd, 2005.

RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. **Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning.** USA: IOP Publishing Ltd, 1996.

SANTOS, Pêrsio de Souza. **Ciência e tecnologia de argilas.** 2. ed. Editora Edgard Blücher Ltda. 1989.

SURESH, L. et al. **Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions:** good solvent, non-specific polymer–polymer interaction limit. Elsevier, 2005.

TANG, Xiaozhi; ALAVI, Sajid. **Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and their biodegradability.** Department of Grain Science & Industry, Kansas State University, USA. Elsevier Ltd, 2011.

VULCANI, Valcinir A. S.; PLEPIS, Ana Maria de G. **Esponja de colágeno como matriz para liberação controlada de progesterona. Preparação e caracterização.** Instituto de Química de São Paulo. São Carlos, 2015.

WILSON, Ian Richard; SANTOS, Helena de Souza; SANTOS, Pêrsio de Souza. **Caulins brasileiros: Alguns aspectos da geologia e da mineralogia.** São Paulo, 1998