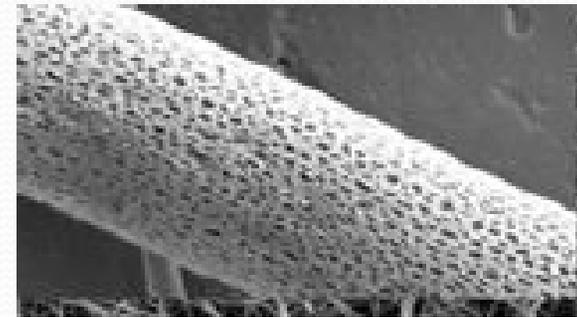
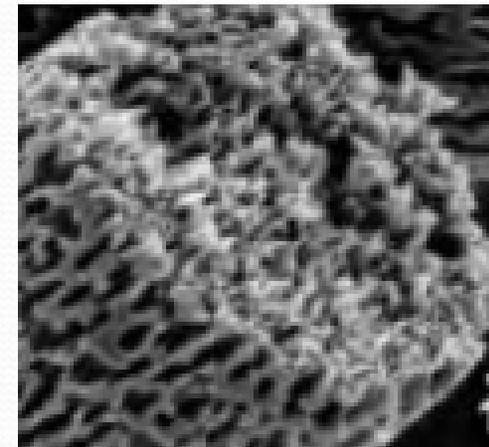
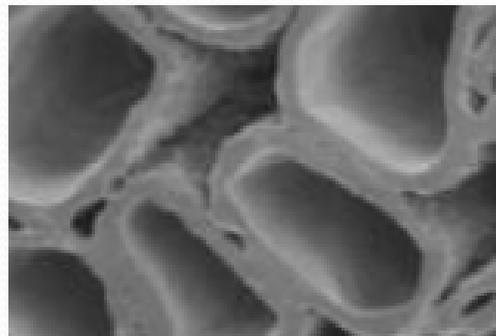
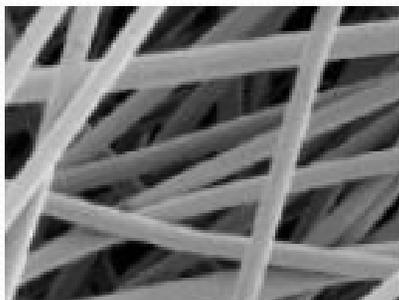


UNIVERSIDADE ESTADUAL DO OESTE DO PARANÁ



OBTENÇÃO DE NANOFIOS POLIMÉRICOS POR ELETROFIAÇÃO E SUAS APLICAÇÕES



Prof. Dr. Douglas Cardoso Dragunski

Plástico ou Polímeros

- O que vem a ser isto?
- Que estrutura possuem estes materiais?
- Por que eles são muito utilizados?
- Definições de polímeros

POLÍMEROS

Diferença entre polímeros e macromolécula

Macromolécula → Molécula grande → Alta massa molar

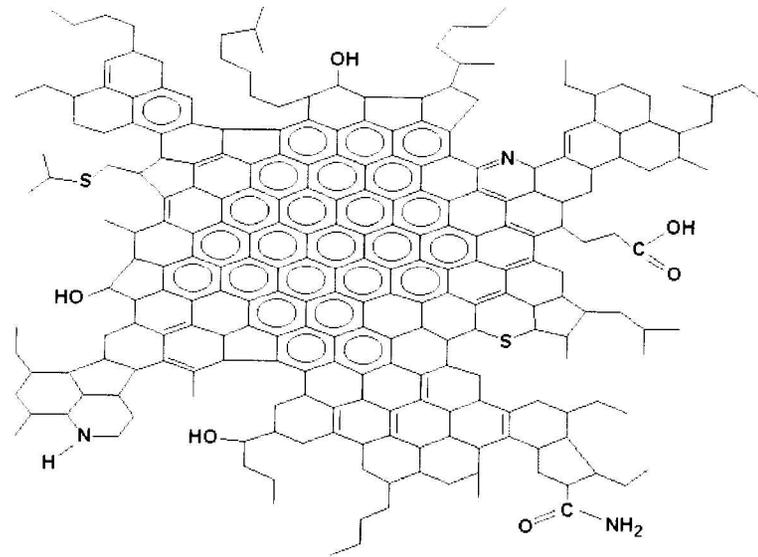
Polímero — Molécula Grande — Alta massa molar (Monomeros)

Poli = Muitos

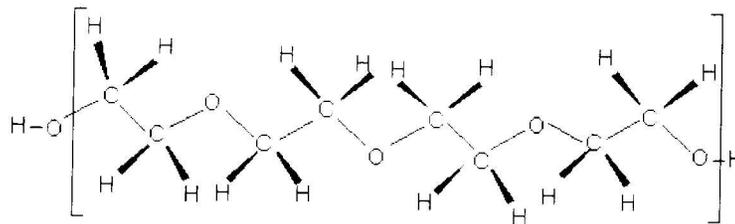
Meros = Partes

Macromolécula é o termo geral – Todas as moléculas de tamanho elevado.

Todo polímero é uma macromolécula, mas nem toda macromolécula é um polímero.



(a)



(b)

Figura 1 – Estruturas de macromoléculas: (a) asfaleno; (b) poli(óxido de etileno)

POLÍMEROS

A molécula do propeno (propileno) pode reagir para formar uma cadeia de elevada massa molecular.

A conversão de um monômero (M) em um polímero pode ser representada



Massa molecular elevada dos polímeros a representação da fórmula molecular fica inviável



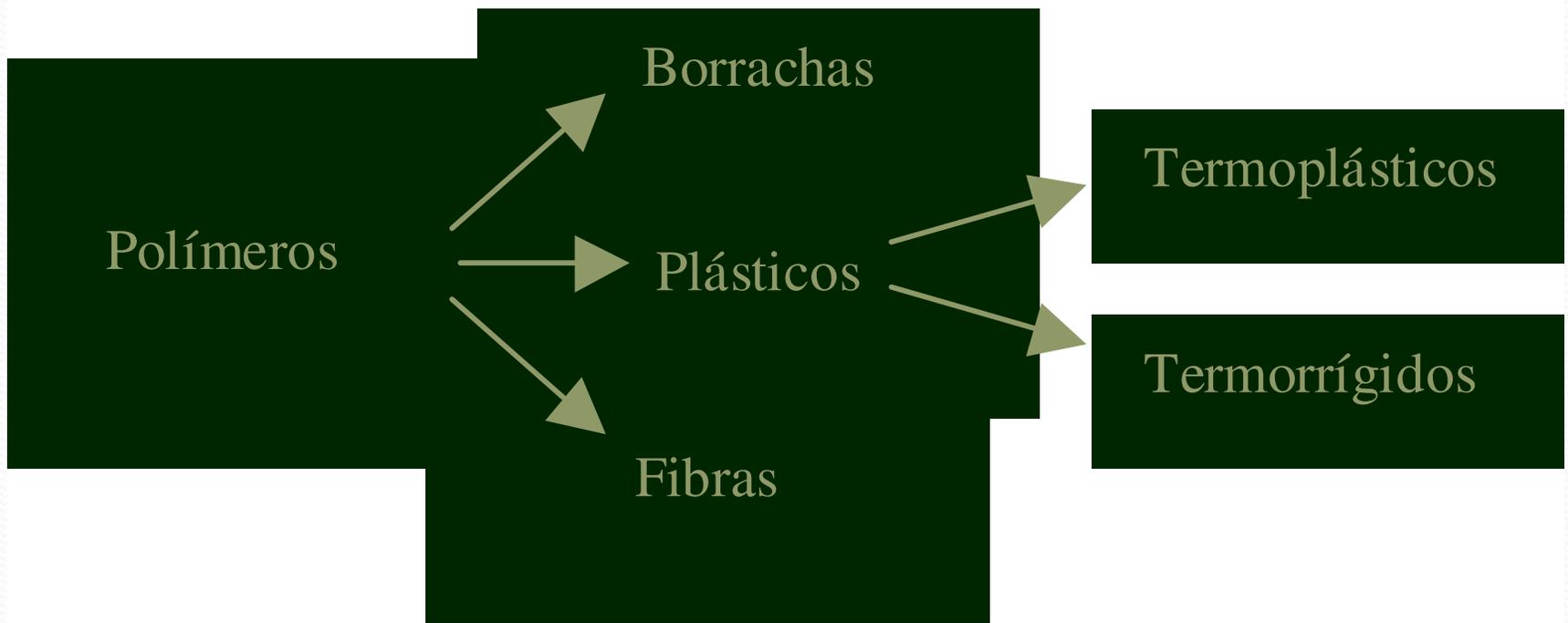
POLÍMEROS

CLASSIFICAÇÃO:

Classificação quanto a ocorrência:

Naturais – Encontrados na natureza, estruturas mais complexas. Ex: proteínas, polissacarídeos, carboidratos, gomas, resinas e elastômeros (latex)

Sintéticos – Obtidos industrialmente, em geral, a partir de moléculas de baixa massa molecular



POLÍMEROS

Classificação quanto ao comportamento mecânico

Os polímeros podem ser agrupados em três classes principais, quanto ao comportamento mecânico, que são Plásticos, fibras e elastômeros.

Plásticos rígidos e fibras: são resistentes à deformação e possuem um valor de modulo alto e porcentagem de alongamento baixa

Elastômeros: Produzem deformação imediata e exibem porcentagens de alongamento altas e reversíveis qdo submetidas a pequenas tensões, isto é, exibem elasticidade.

Plásticos flexíveis: Possuem um comportamento intermediário.

POLÍMEROS

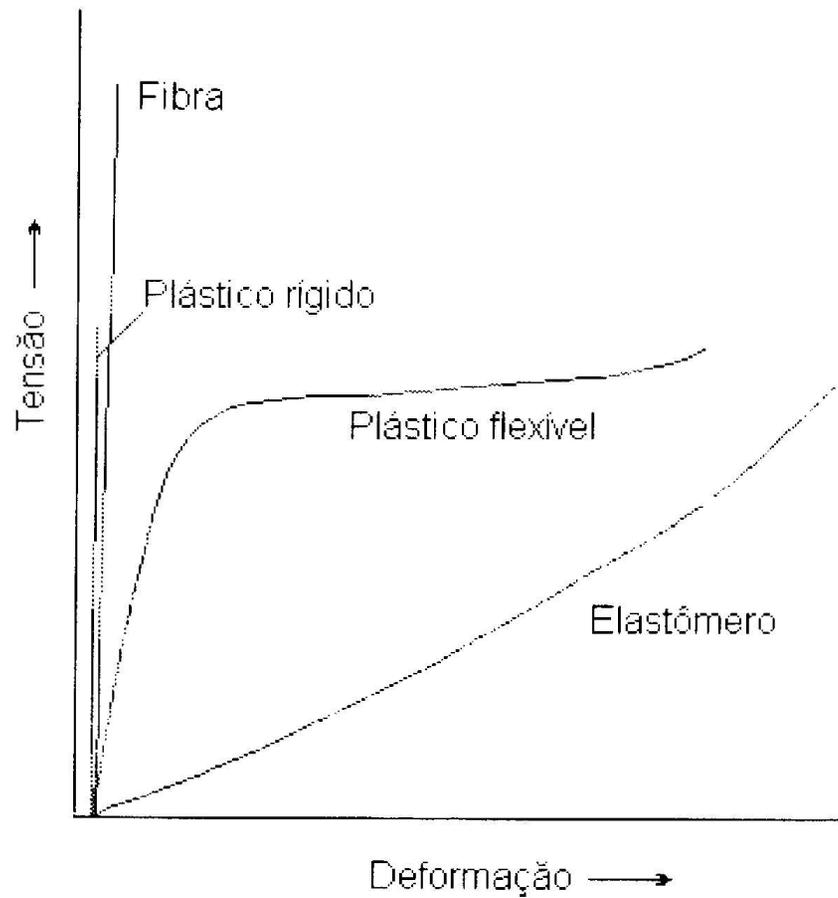
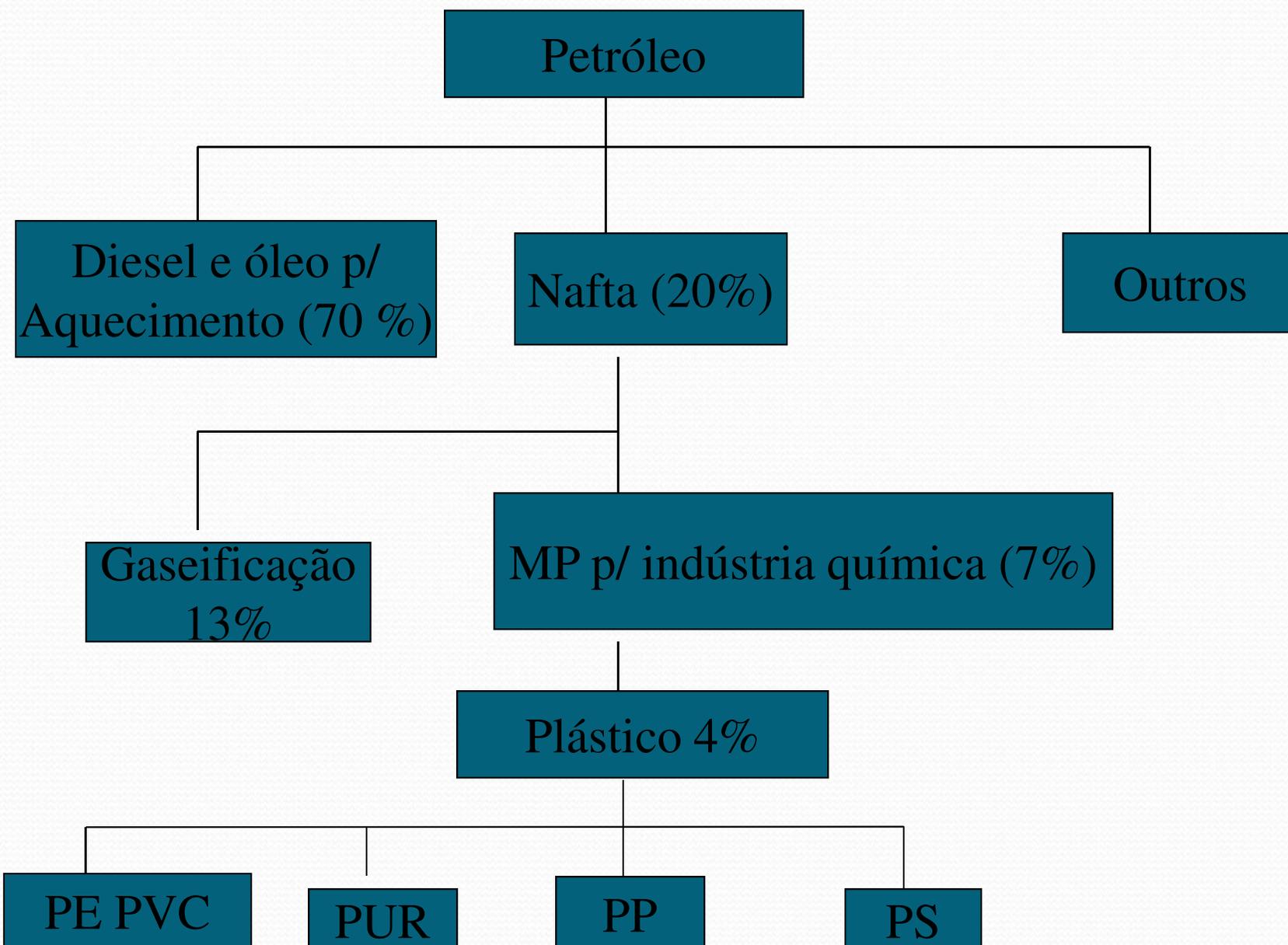
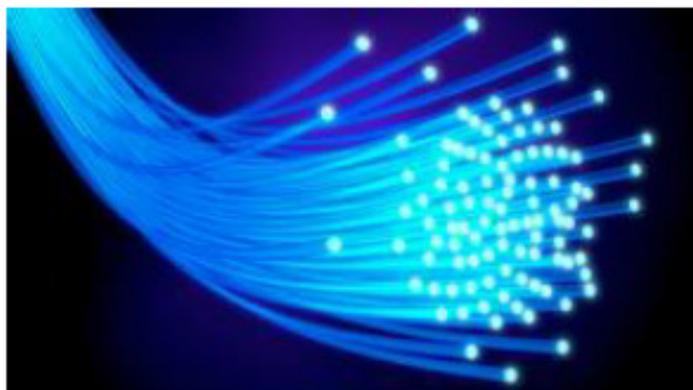


Figura 1.3. Curvas de tensão versus deformação (σ vs ϵ) típicas para um plástico rígido, uma fibra plástica flexível e um elastômero.

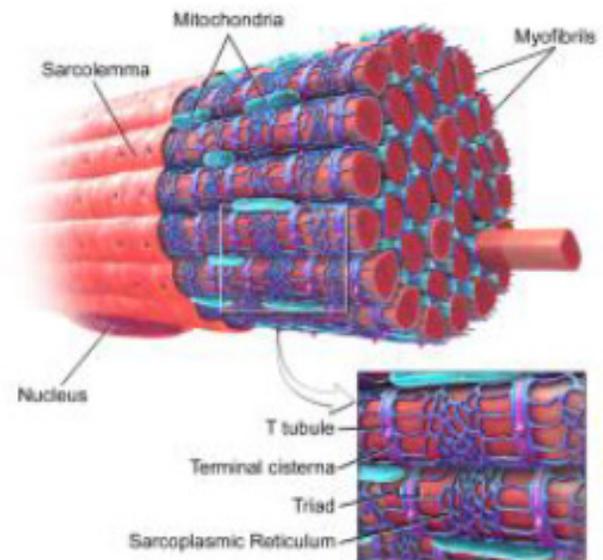
Matéria - prima para plásticos



O que é uma nanofibra?



Skeletal Muscle Fiber



O que é uma nanofibra?



Botânicos: Células alongadas que dão força e suporte para um tecido vegetal

Anatomista: Filamentos que constituem a ECM dos tecidos conectivos, ou células alongadas, especialmente dos músculos e nervos

Setor têxtil: filamentos naturais ou sintéticos, como o algodão, nylon, capazes de serem estirados

Fisiologistas, bioquímicos: matéria não digerível, consistindo de polissacarídeos como a celulose, que estimula os movimentos peristálticos

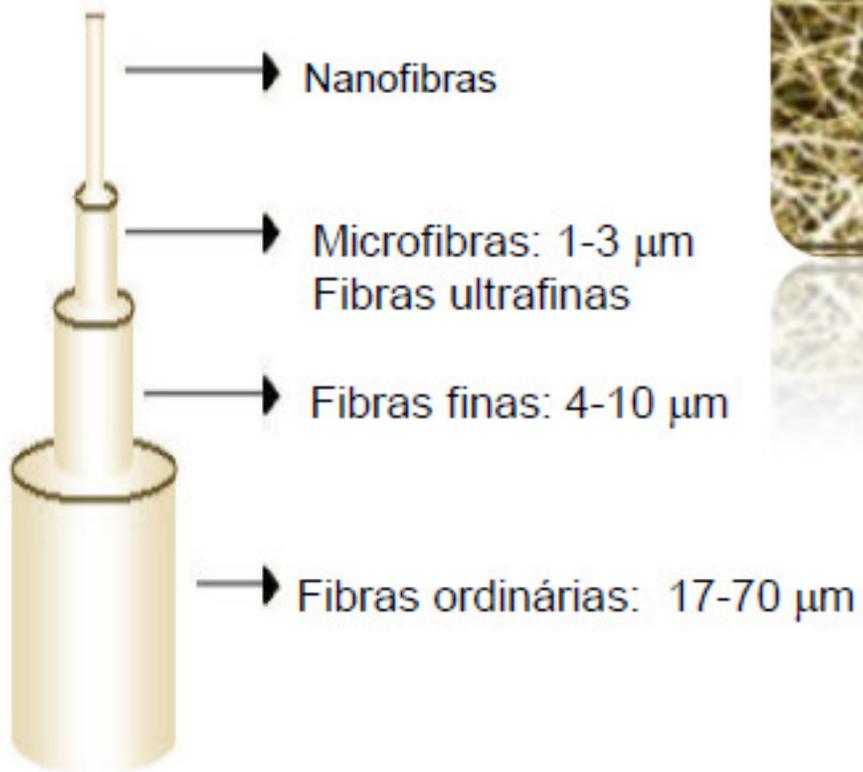
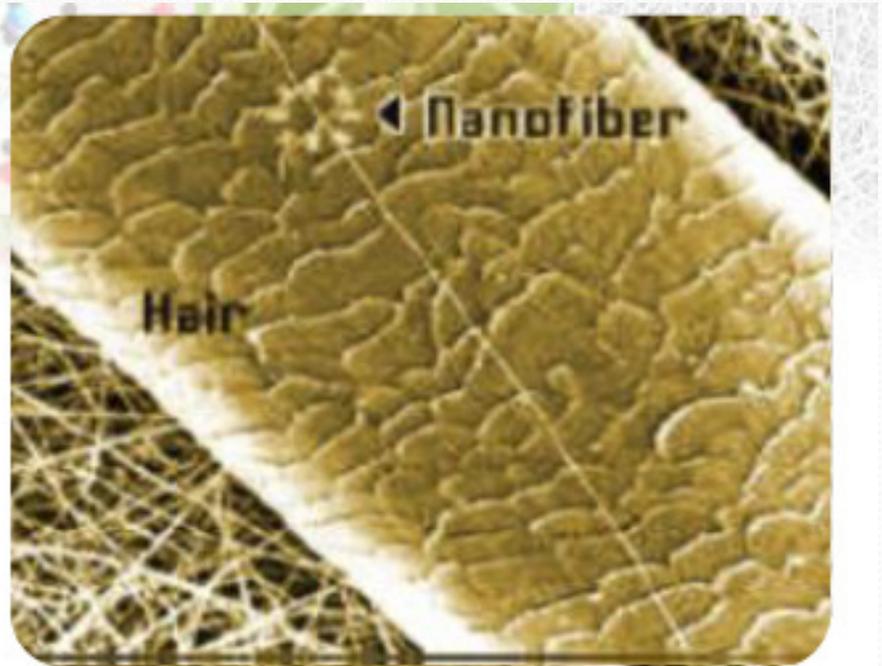


O que é uma nanofibra?

Fibra = latim

Estrutura ou objeto geometricamente alongado (1-D)
Natureza flexível e que permite o alinhamento

Nano?



Nano

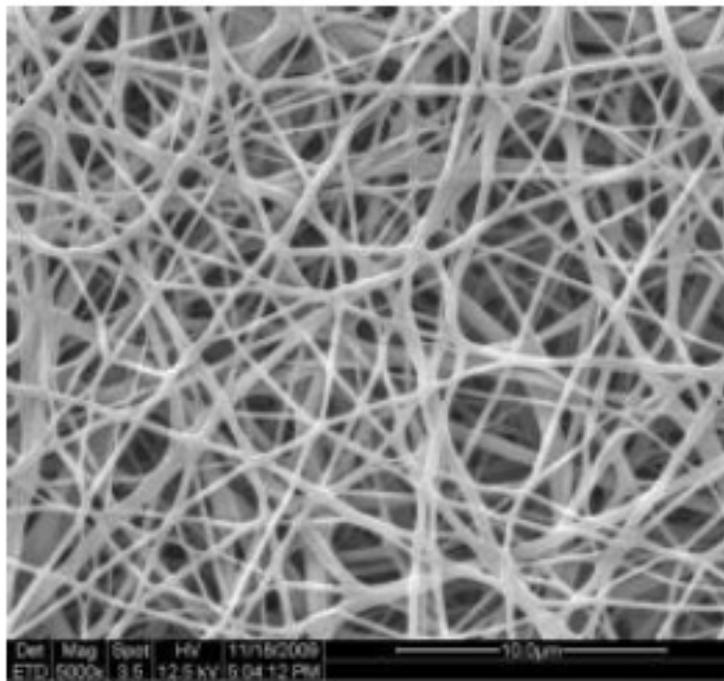


Prefixo	Significado	Origem
Femto	10^{-15}	Dinamarquês
Pico	10^{-12}	Espanhol
Nano	10^{-9}	Grego (Anão)
Micro	10^{-6}	Grego (Pequeno)

Nanomateriais x Nanofibras

Nanomateriais = Descreve as estruturas e ferramentas com pelo menos uma das dimensões com 1-1000 nm.

Escala submicrométrica (300 nm ou acima de 500 nm)

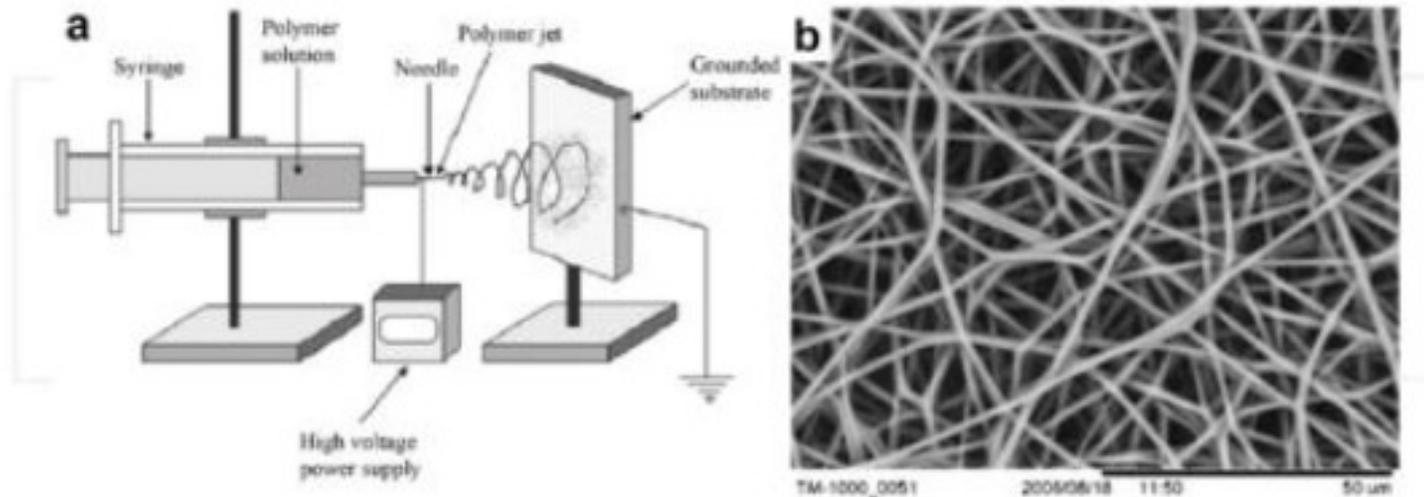


<http://www.elmarco.com/gallery/nanofibers/>

Como produzir nanofibras?

Processo	Tecnologia	Escalona mento	Reprodu tibilidade	Conven iência	Controle de dimensões
Desenho	Laboratório	<input type="checkbox"/>	✓	✓	<input type="checkbox"/>
Síntese	Laboratório	<input type="checkbox"/>	✓	✓	✓
Separação de Fases	Laboratório	<input type="checkbox"/>	✓	✓	<input type="checkbox"/>
Auto-organização	Laboratório	<input type="checkbox"/>	✓	<input type="checkbox"/>	<input type="checkbox"/>
Eletrofiação	Laboratório (indústria)	✓	✓	✓	✓

Eletrofiação



R. Vasita, D. S. Katti. Nanofibers and their applications in tissue engineering. *Int. J. Nanomed.*, 1, 15-30 (2006).

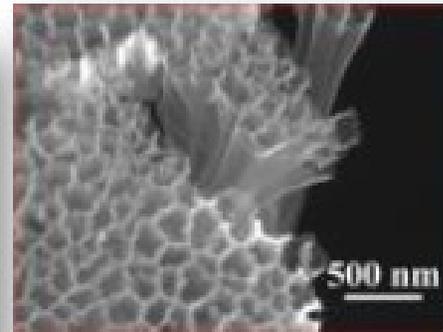
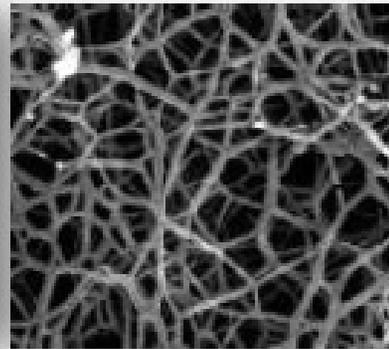
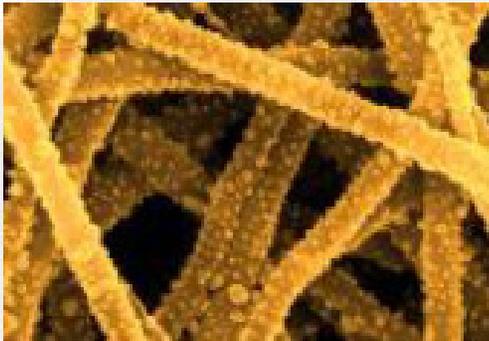
Quais requisitos de um polímero a ser processado por eletrografiação?

Encontrar um bom solvente para dissolução do polímero

Pressão de vapor do solvente deve ser ajustada

Viscosidade e Tensão Superficial

Definição: Eletrofiação é uma técnica que utiliza variações no potencial elétrico para obtenção de nanofibras (geralmente em escala submicrométrica) a partir de uma solução polimérica.



<http://www.news.cornell.edu/stories/2008/05/new-grants-create-fabrics-render-toxic-chemicals-harmless>

http://www.technologyreview.com/sites/default/files/legacy/nanogel_fiber_x220.jpg

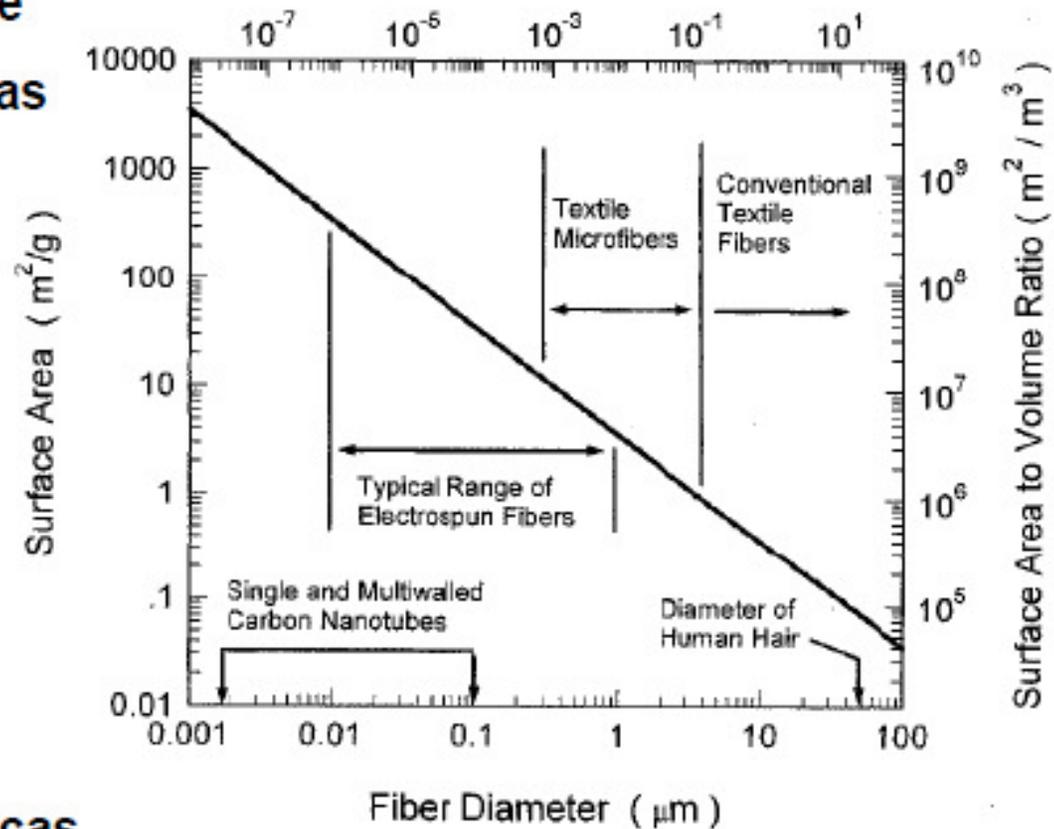
<http://news.stanford.edu/news/2011/october/sulfur-nanofibers-battery-100411.html>

http://ww1.prweb.com/prfiles/2013/02/26/10470592/uniaxially_aligned_nanofibers.jpg

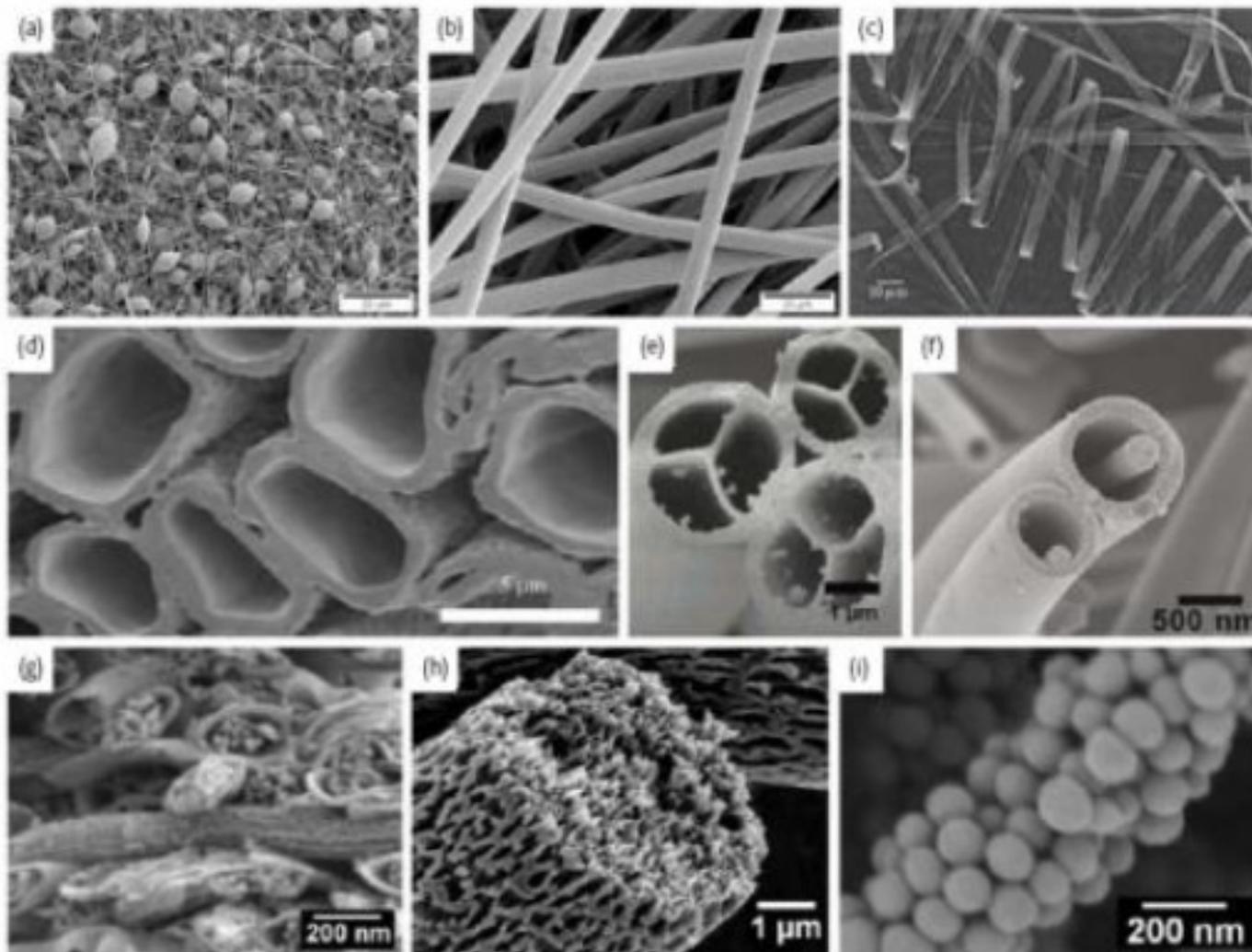
Por quê trabalhar com nanofibras poliméricas?

- Área superficial/volume
- Tamanho das nanofibras
- Porosidade
- Funcionalidade

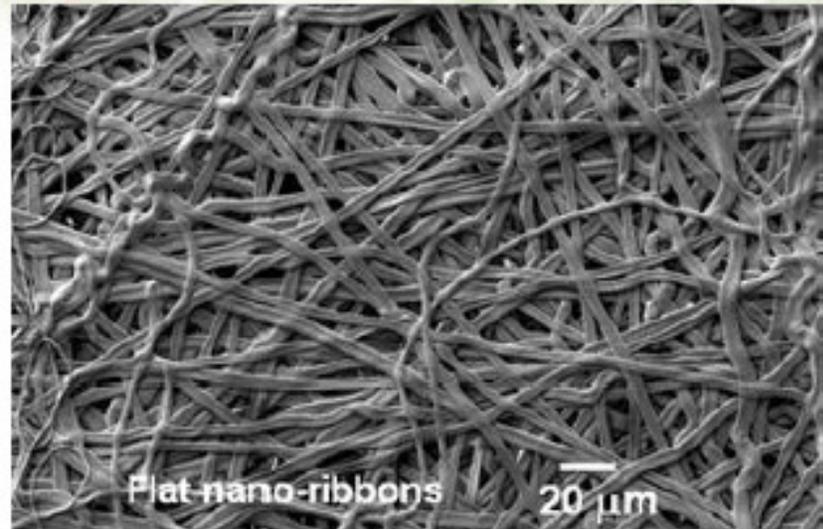
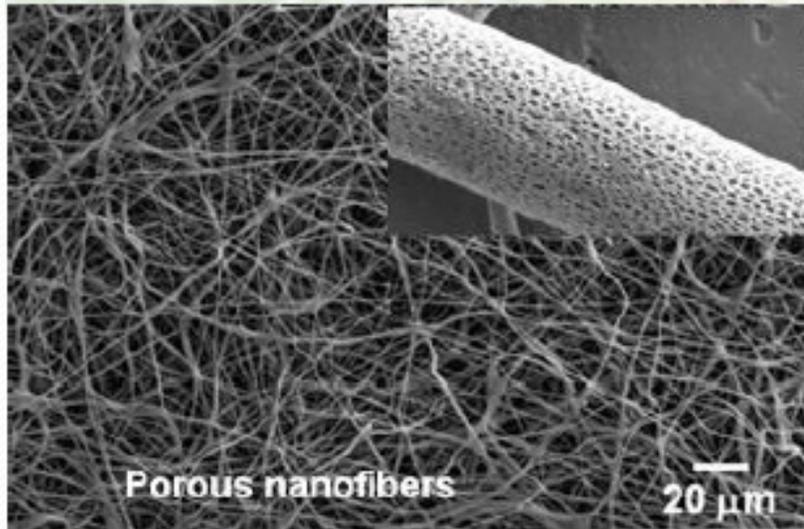
- Produtividade
- Propriedades Mecânicas



Que tipo de nanofibras podem ser obtidas?



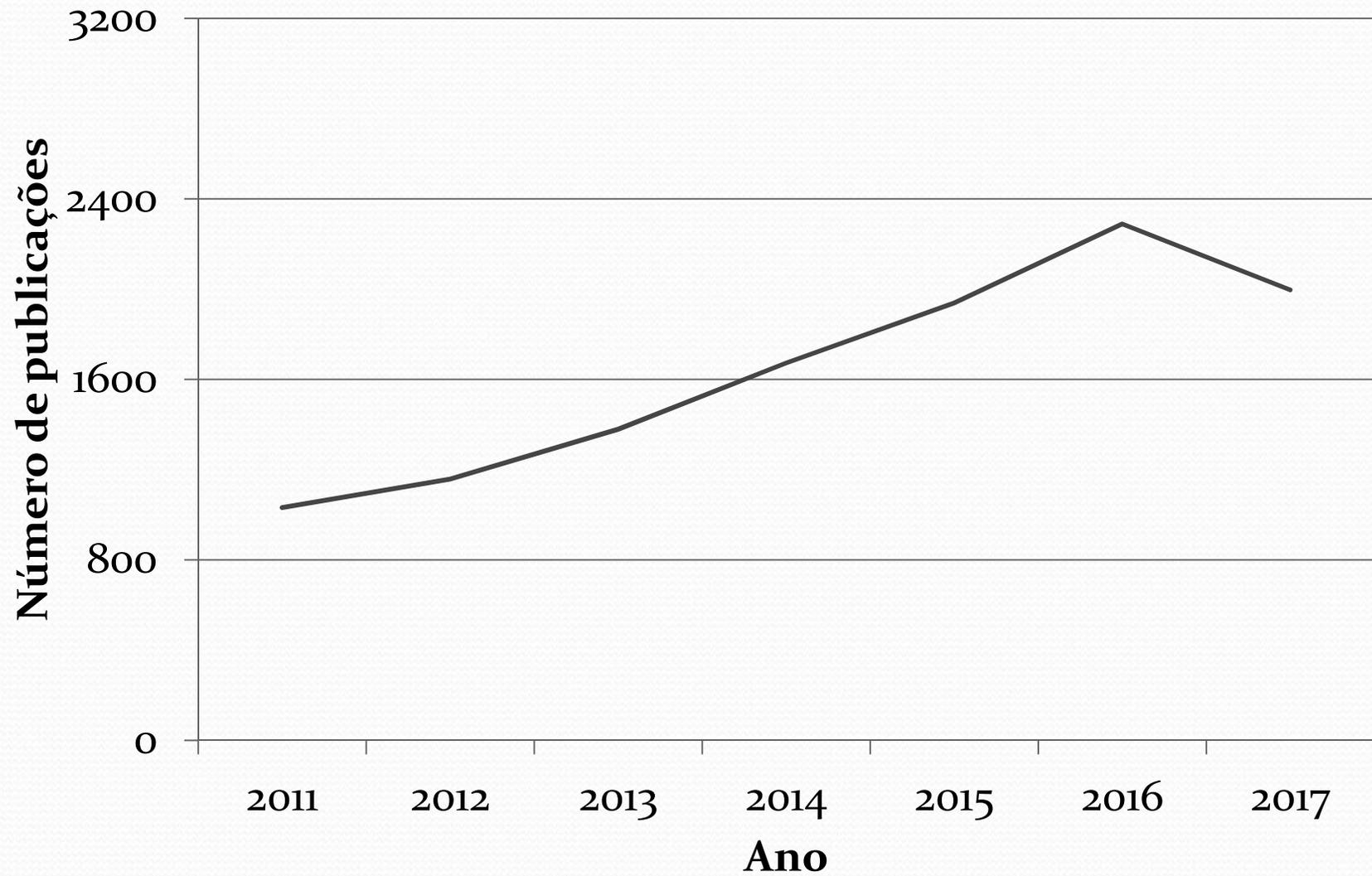
Que tipo de nanofibras podem ser obtidas?



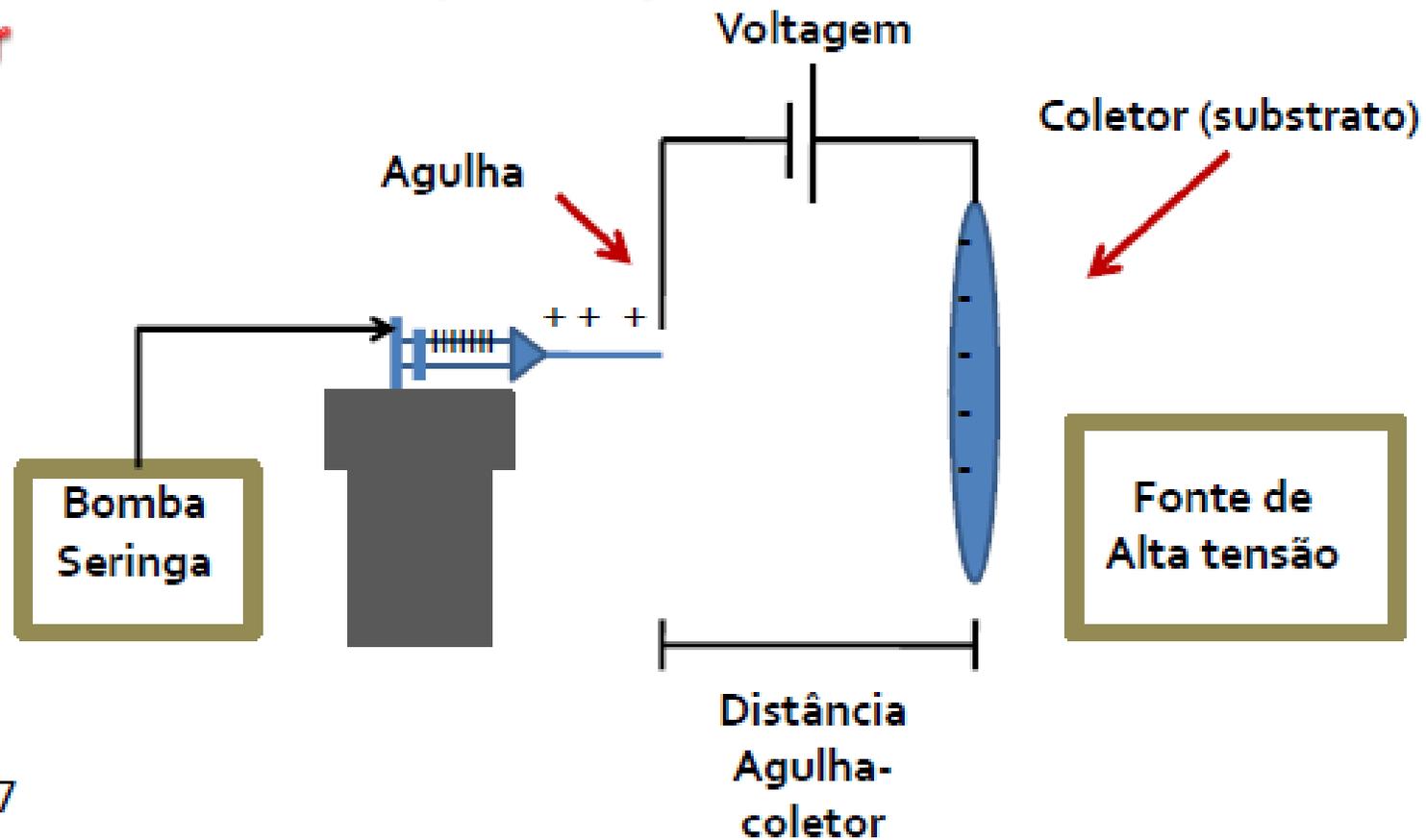
<http://www.micromanufacturing.com>

<http://www.materiales.imdea.org>

Publicações sobre Electrospinning



Fonte de alta tensão (5 – 60 kV) (CC) conectada ao fluido
Dispositivo de infusão (bomba)
Coletor



*SV0807

ELECTROSPINNING

High Voltage Power Supply



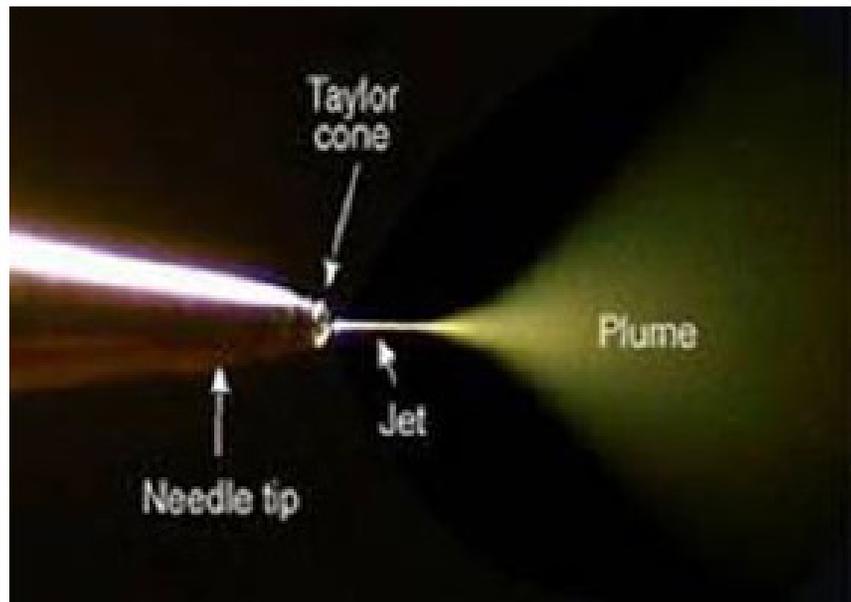
Syringe



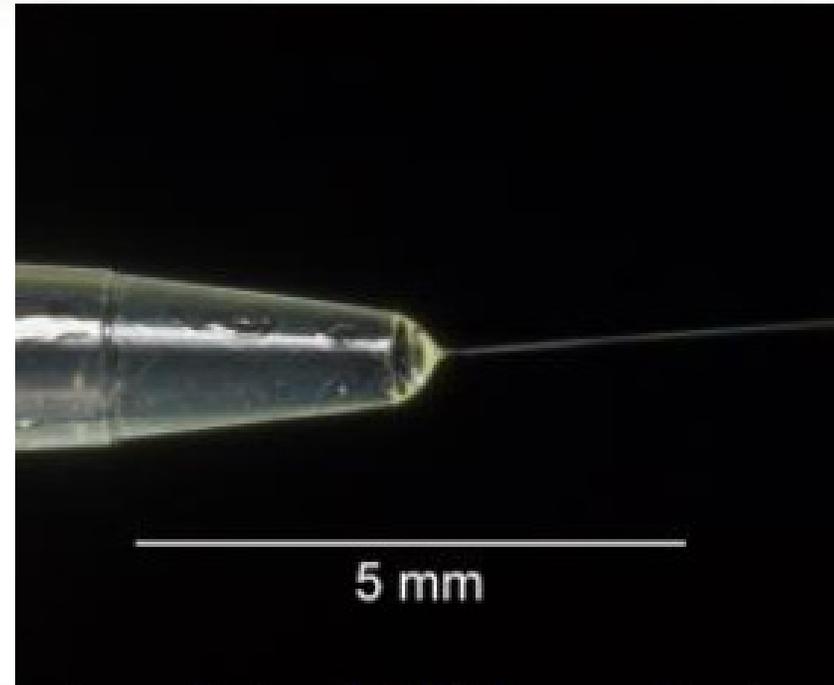
Solvente evapora na trajetória



<http://nano.mtu.edu/documents/Electrospinning.swf>



Fluxo Newtoniano



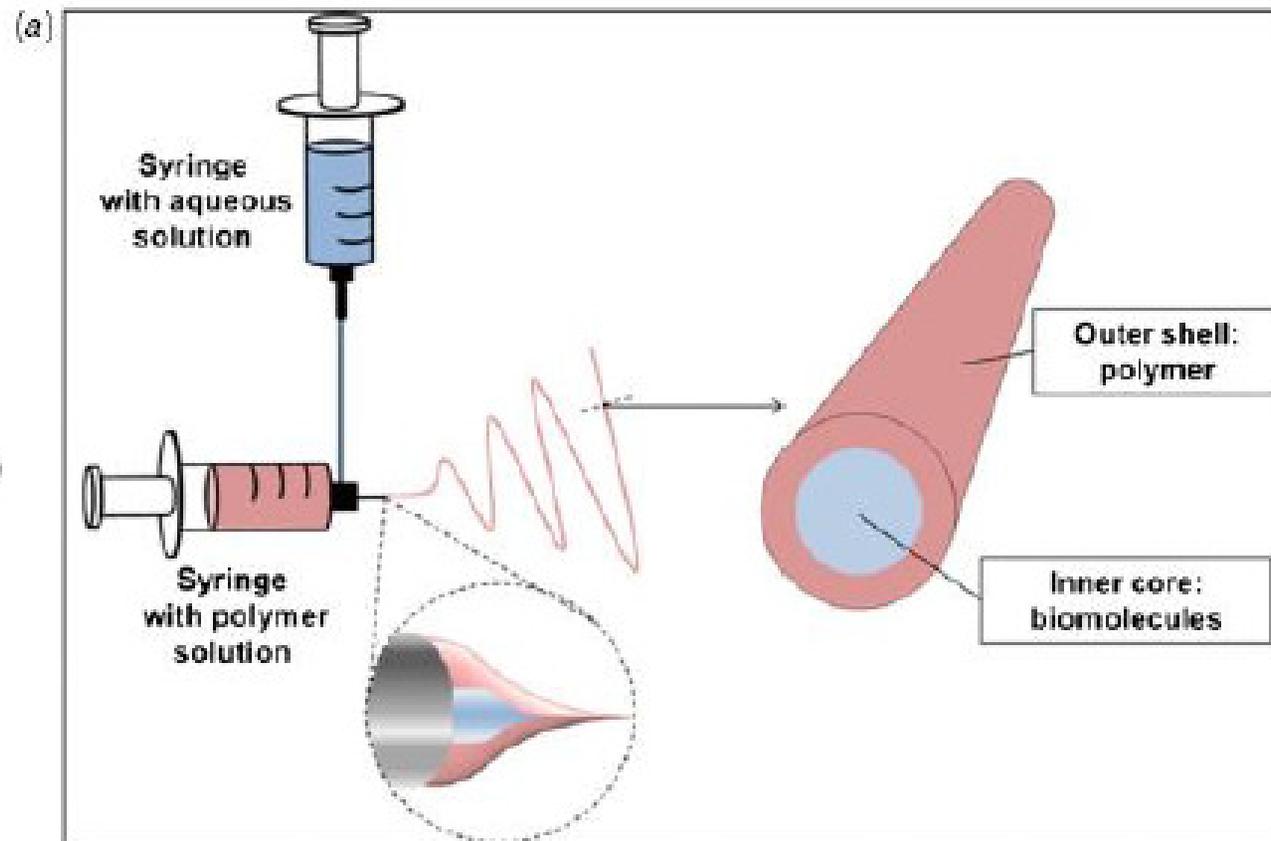
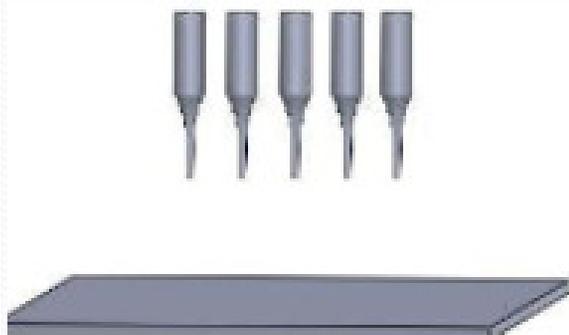
http://en.m.wikipedia.org/wiki/File:Taylor_cone_photo.jpg

Yarin, L. A.; Reneker, D. H. Taylor cone and jetting from liquid droplets in electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Physics* (2001)

La Mora, J. F. The fluid dynamics of Taylor cone. *Annual Reviews in Fluid Mechanics* (2007).

Vídeos 1

Múltiplos capilares e Geometria coaxial



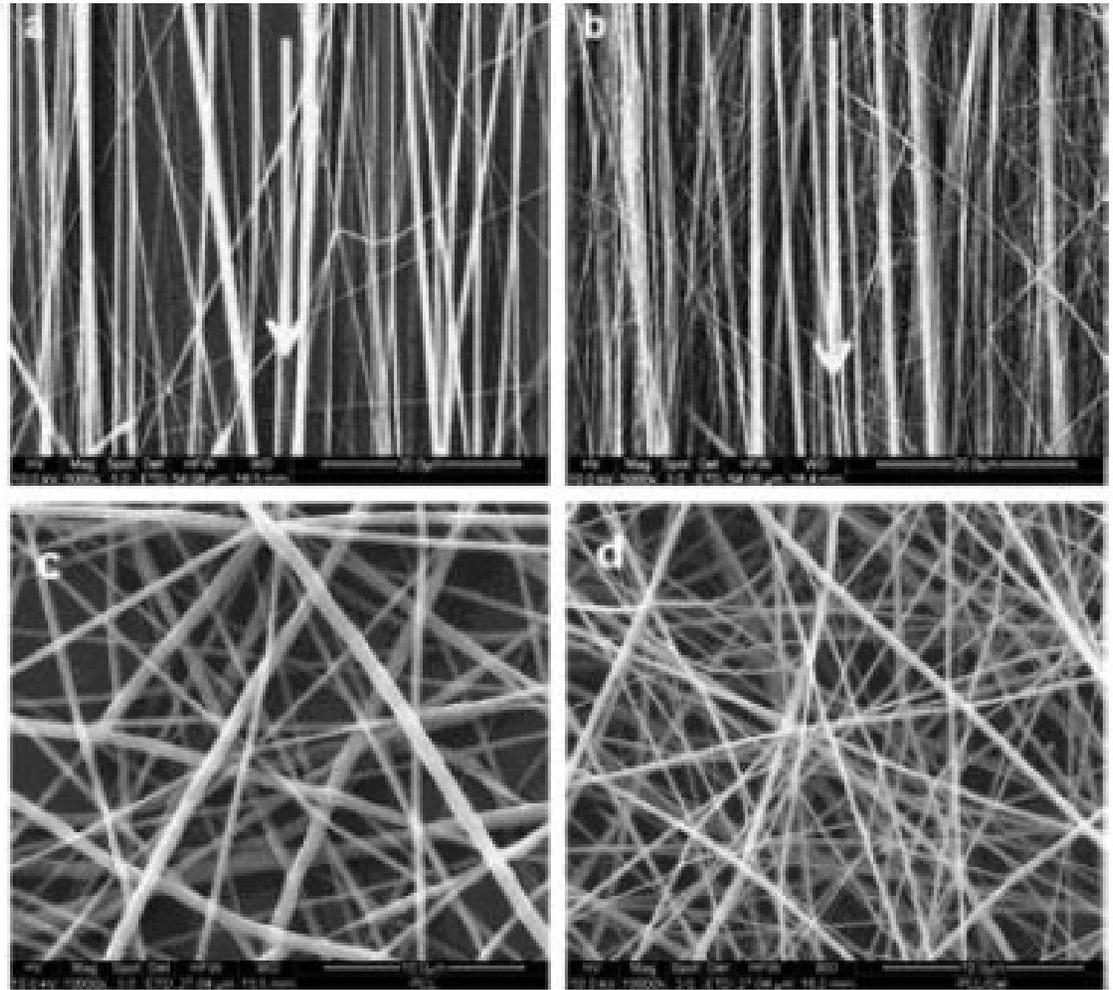
Rim, N. G. et al. (2013) Biomedical Materials

Vídeo 2

Coletores



Cilindro rotatório



Gupta, D. *et al.* 2009. *Acta Biomaterialia*.

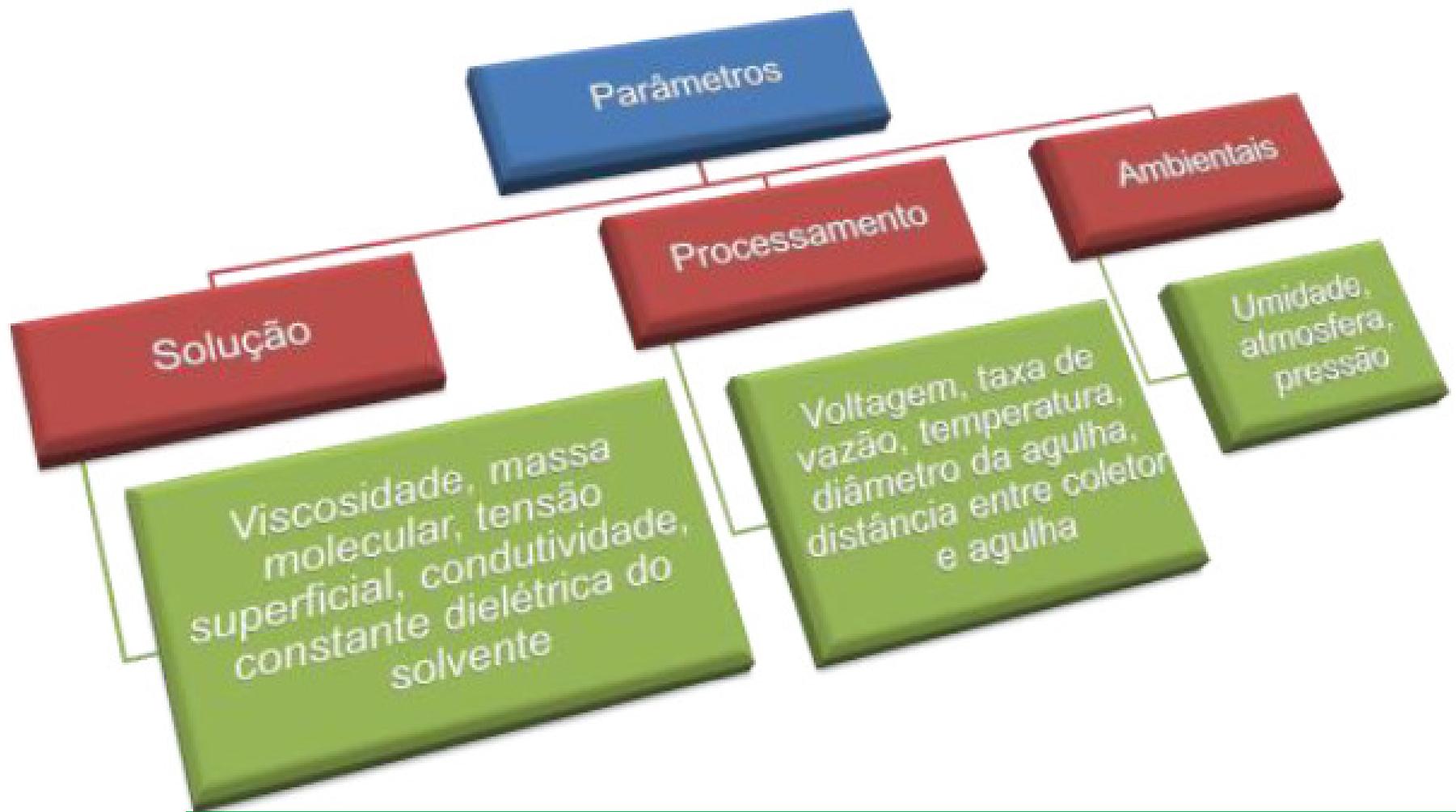
VIDEO 3

O que governa a capacidade de eletrofiação de um polímero?

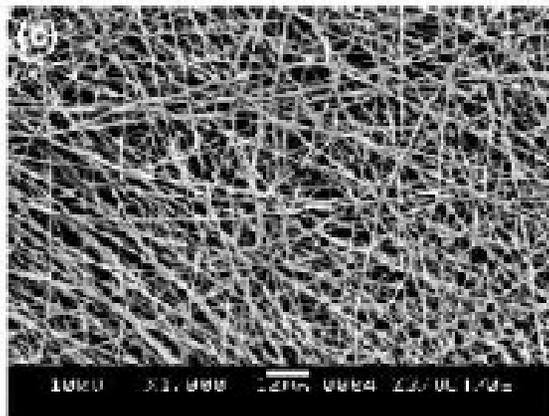
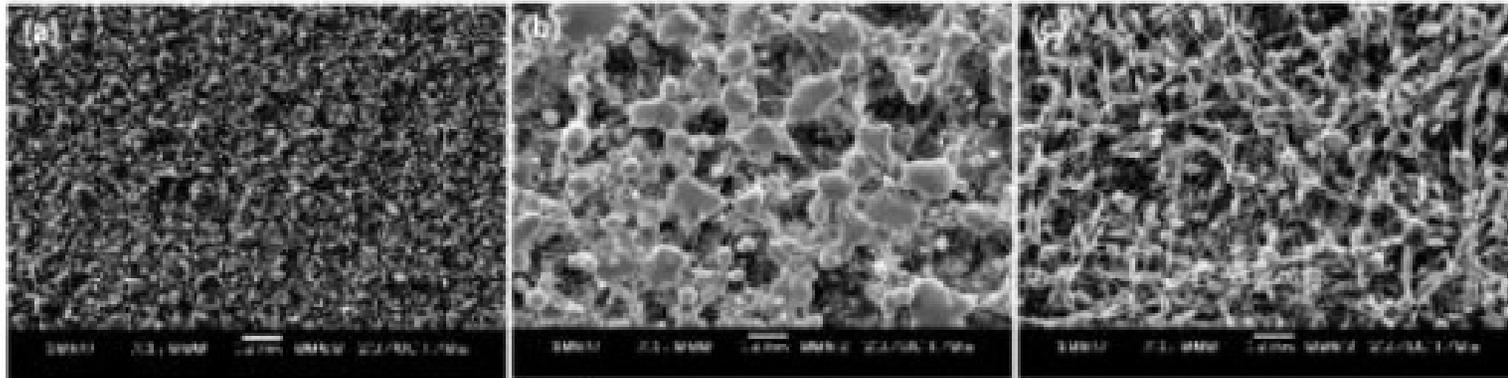
Quais parâmetros são importantes para eletrofiação?

O que causa a transição de um jato instável para um jato estável?





Viscosidade & massa molecular



↓ viscosidade, ↓ emaranhamento, ↑ tensão superficial

Nanofibras de PLGA

(a) 15.000 g.mol⁻¹

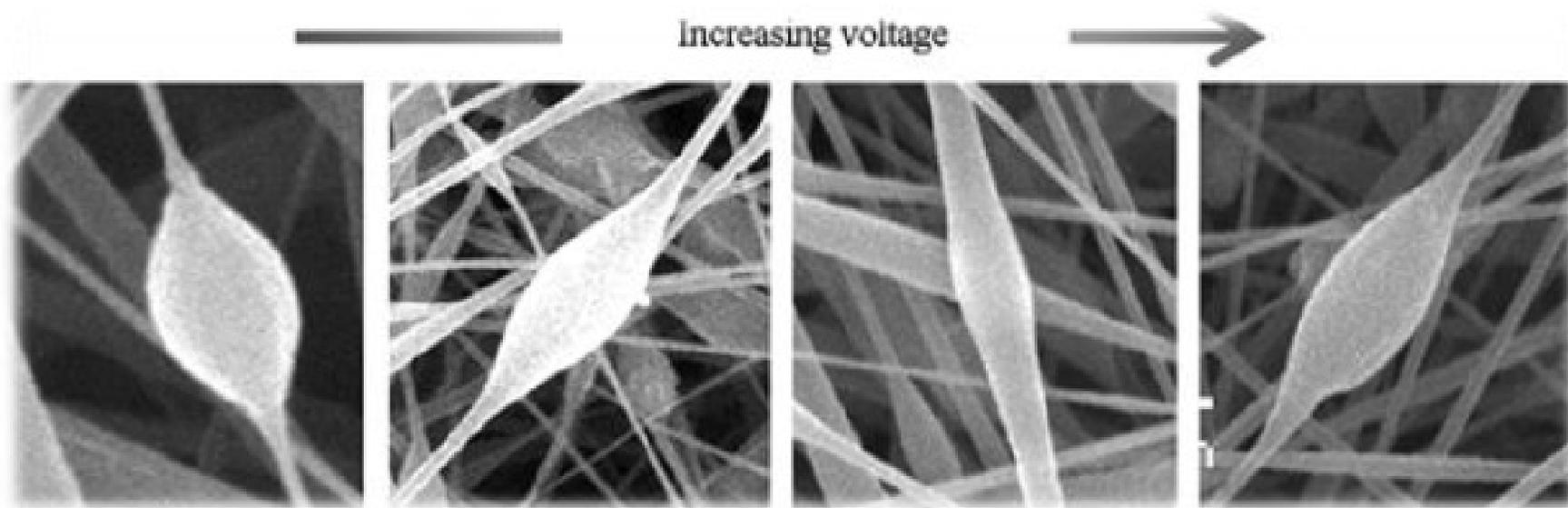
(b) 28.000 g.mol⁻¹

(c) 45.000 g.mol⁻¹

(d) 81.000 g.mol⁻¹

Liu, F. et al. Macromolecular Materials and Engineering (2009)

Tensão (\uparrow deposição, \downarrow presença de *beads*)



Zong, X. H. et al. (2002) Polymer

Microscopia Óptica

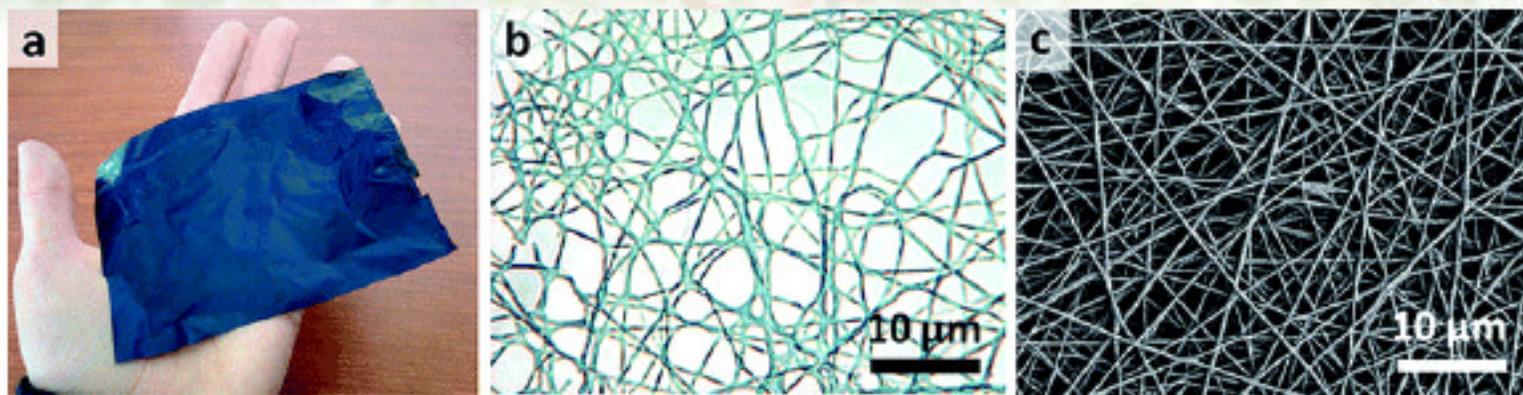
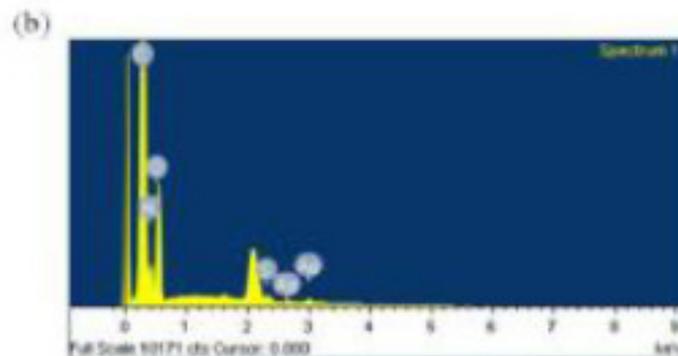
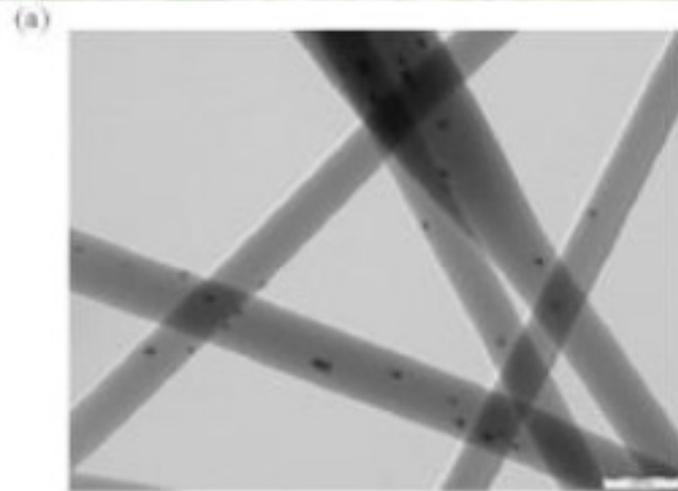


Fig. 1 (a) Picture of a self-standing PEDOT nanofibers mat. (b) Optical microscopy image of a few layers of nanofibers deposited on a glass slide. (c) SEM image of the mat.

<http://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2010/jm/c0jm02307h>

PEDOT - poly(3,4-ethylenedioxythiophene)

Microscopia eletrônica de transmissão (MET)



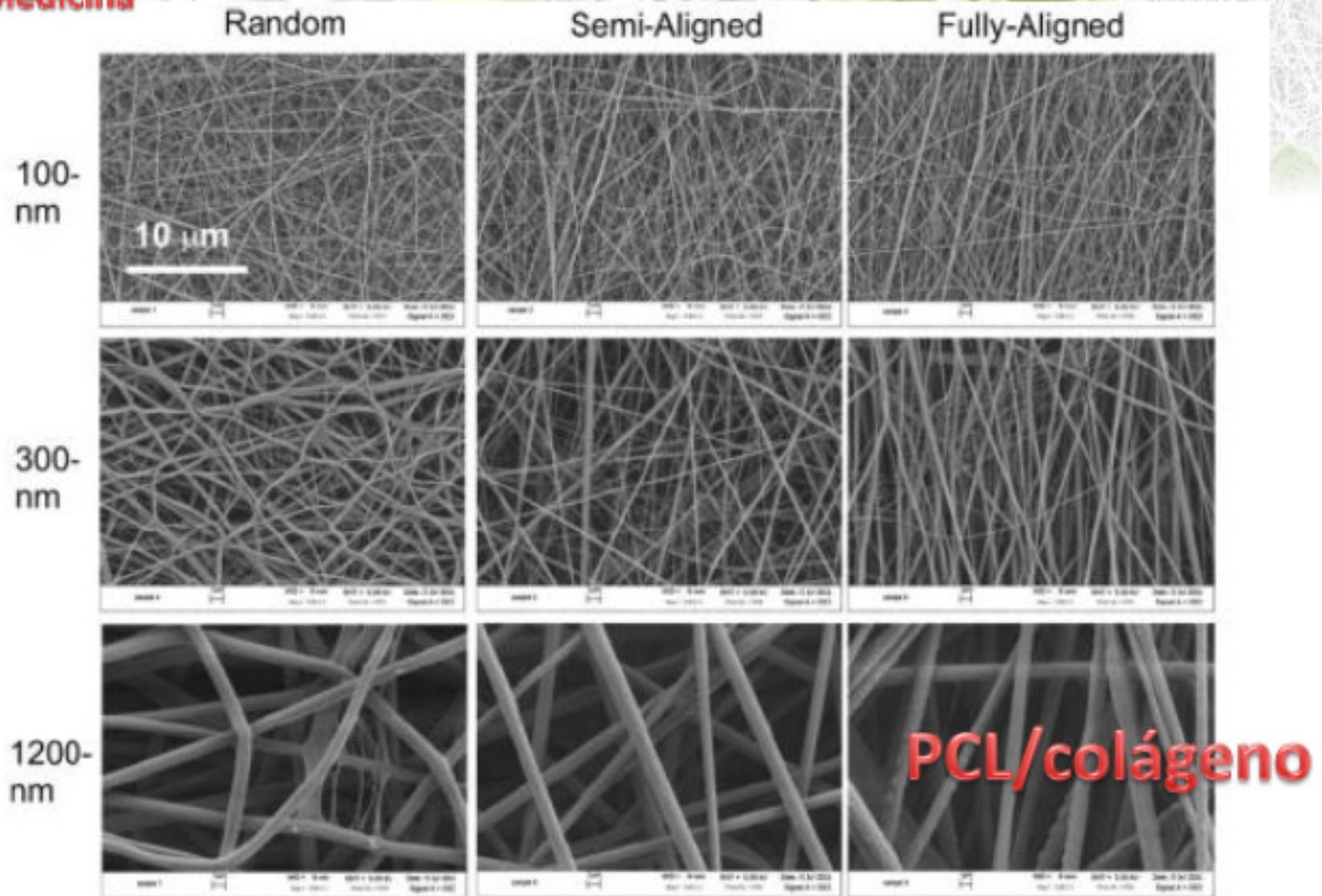
Nanofibras de gelatina com nanopartículas de Ag

(a) TEM images and (b) energy dispersive spectroscopy (EDS) pattern of gelatin nanofibers containing Ag NPs. Scale bar indicates 200 nm.

Jeong, L. and Park, W. H. (2014) International Journal of Molecular Science

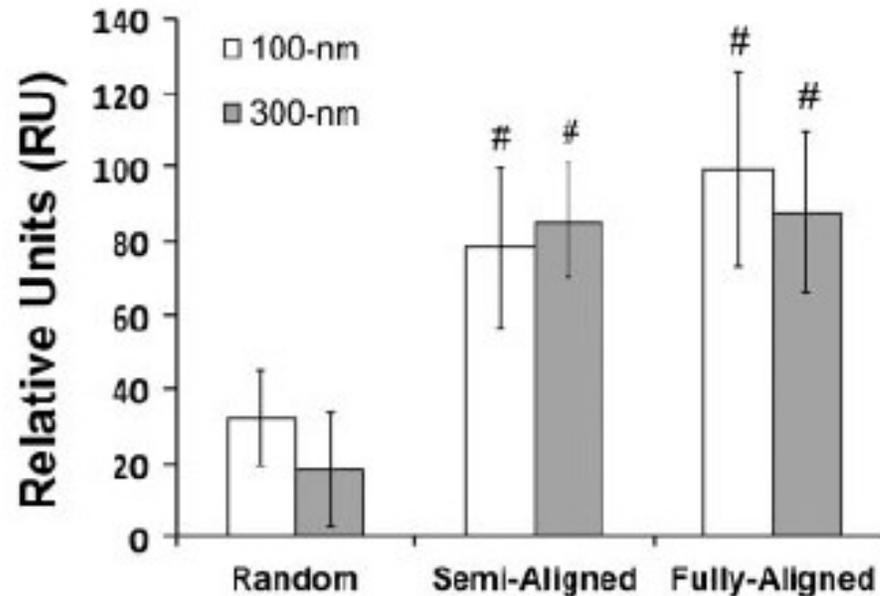
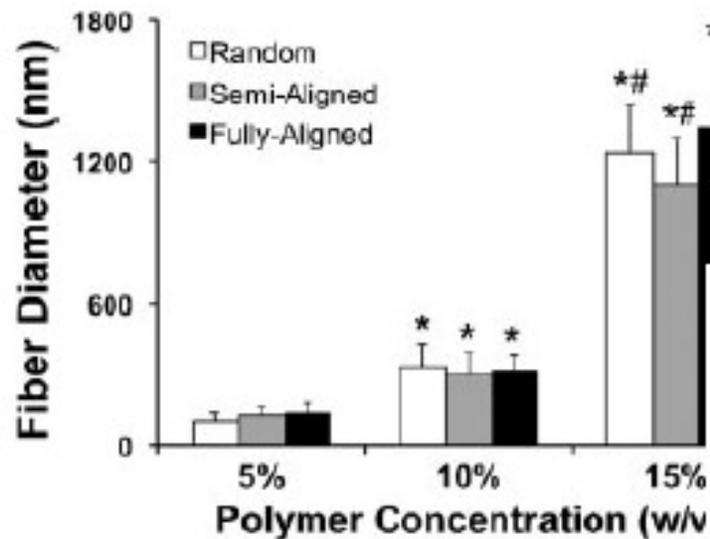
Potenciais Aplicações





Whited, B. M.; Rylander, M. N. (2013) The influence of electrospun scaffold topography on Endothelial cell morphology alignment and adhesion in response to fluid flow. *Biotechnology and Bioengineering*.

Medicina

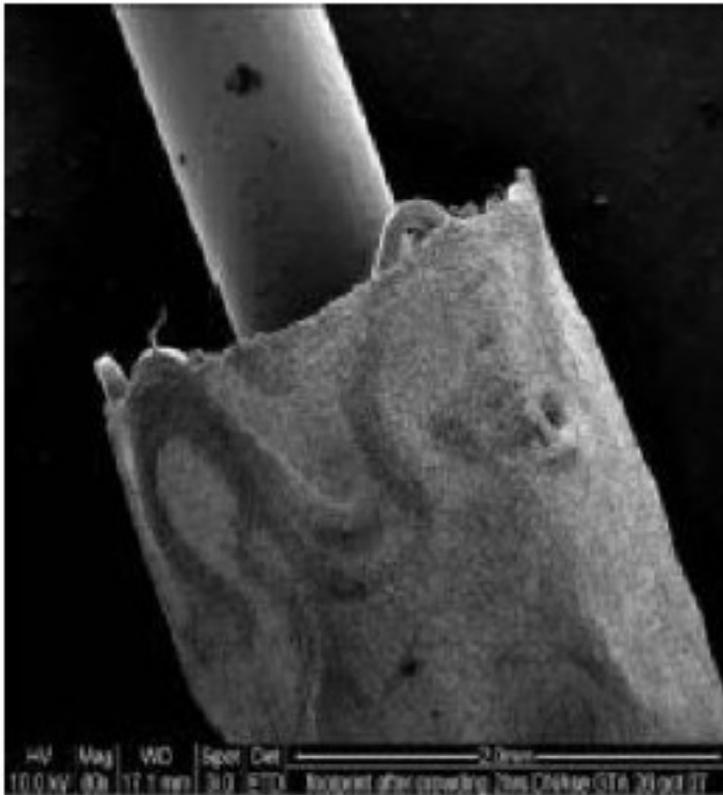


Maior expressão de células endoteliais do cordão umbilical

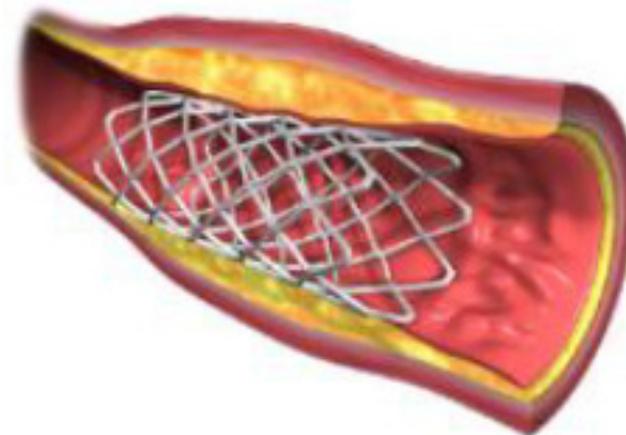
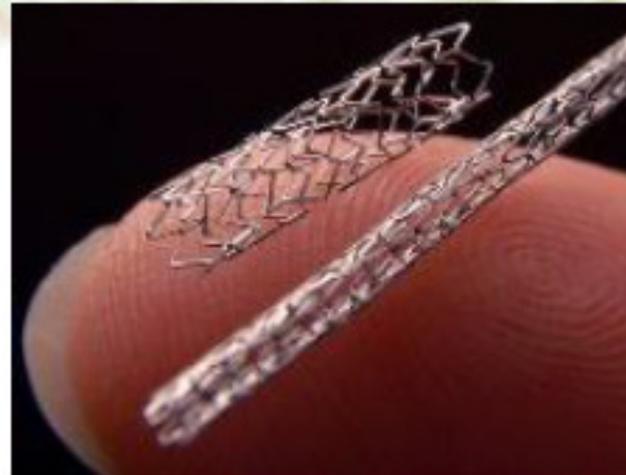
Figure 8. The total area covered by vinculin in each image was quantified using image analysis. The results show that cells on aligned scaffolds expressed two–three times the amount of vinculin than cells on random scaffolds. A # indicates a statistical difference from the random scaffold group ($P < 0.05$; $n = 9$ images per group).

Whited, B. M.; Rylander, M. N. (2013) The influence of electrospun scaffold topography on Endothelial cell morphology alignment and adhesion in response to fluid flow. *Biotechnology and Bioengineering*.

Endopróteses (stent)

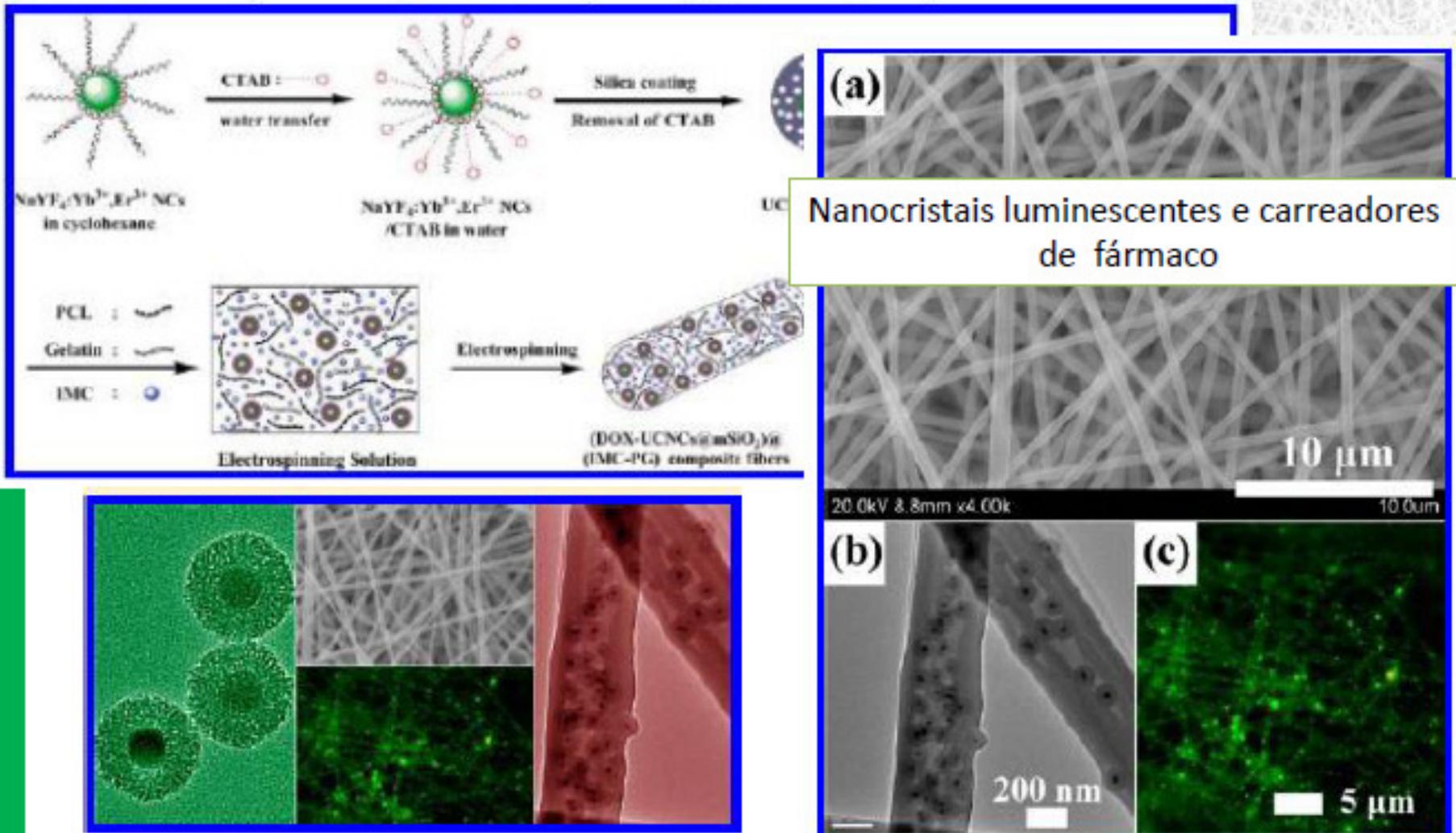


**Covered Stent Coated with
Electrospun Nanofibers**



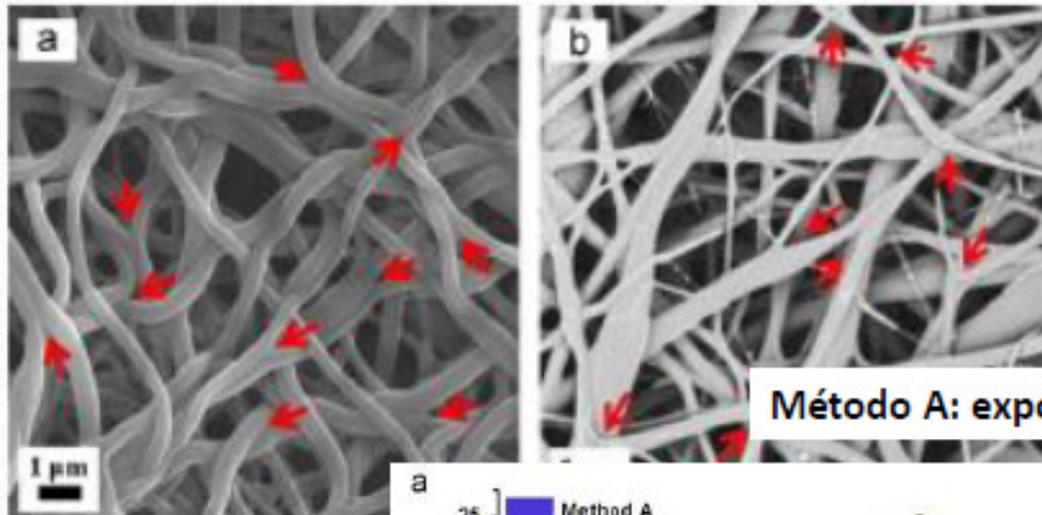
<http://www.ipi-singapore.org/cos/o.x?ptid=1071682&c=/ipi/ipcat&func=preview&rid=231>

Liberação de drogas



Hou, Z. et al. (2013) Electrospun Upconversion Composite Fibers as dual drugs delivery system with Individual Release Properties. Langmuir

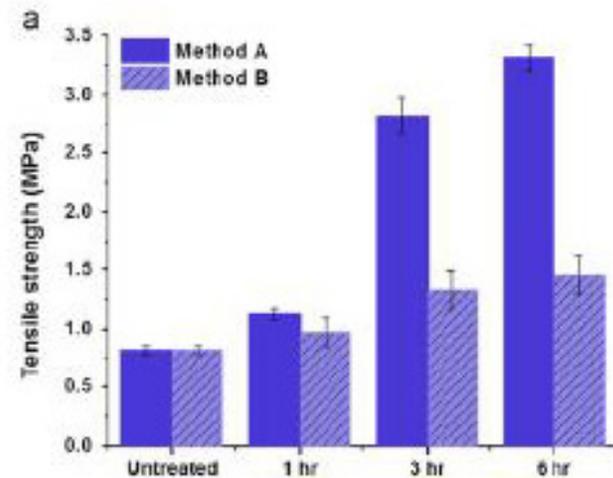
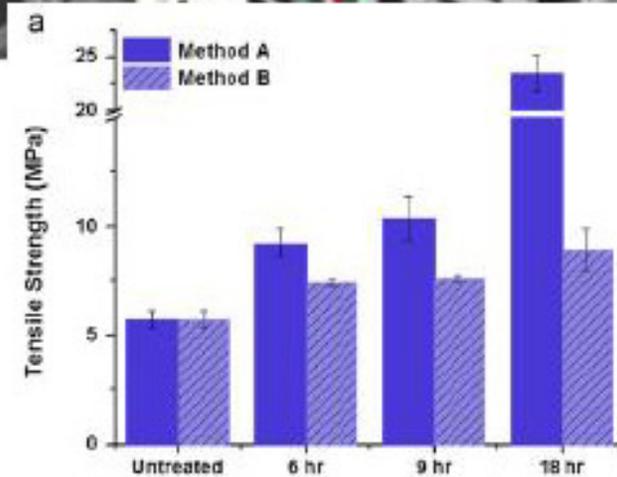
Membranas de filtração



Vídeo 4

Método A: exposição ao vapor do solvente DMF

PAN

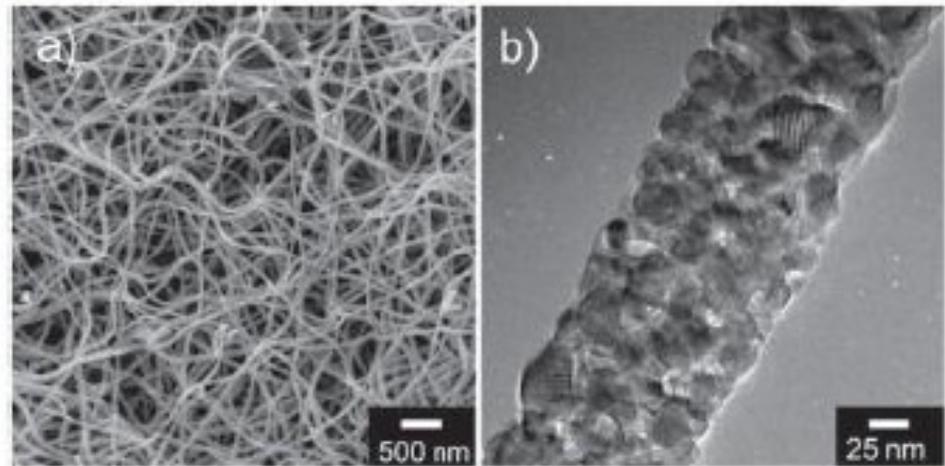
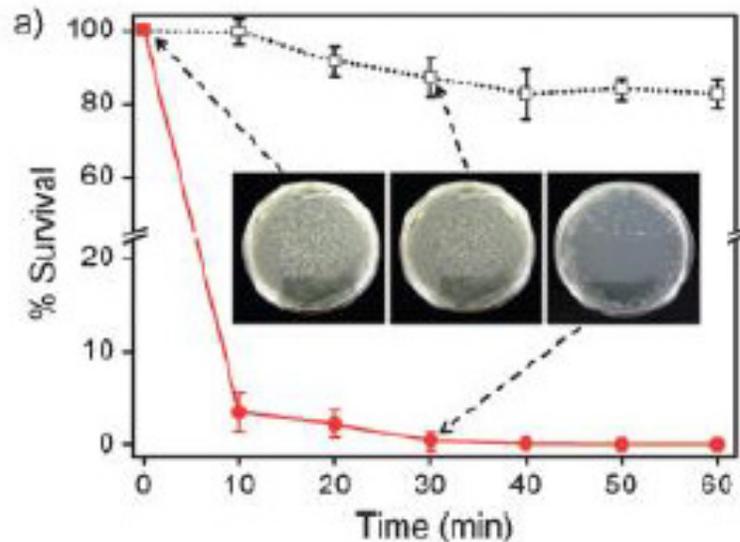


Huang, L.; Manickam, S. S.; McCutcheon (2013) Increasing strength of electrospun nanofiber membranes for water Filtration using solvent vapor. Journal of Membrane Science

Electrospun ZnO/TiO₂ composite nanofibers as a bactericidal agent†

Sun Hye Hwang, Jooyoung Song, Yujung Jung, O. Young Kweon, Hee Song and Jyongsik Jang*

Nanofibras com atividade bactericida



Nanofibras de ZnO/TiO₂

Cinética antimicrobiana para ZnO/TiO₂ (solidos vermelhos)
TiO₂ (preto oco)

Aplicação de nanofibras contendo feromônios em vinhedos



Electrospinning

Materials, Processing, and Applications

Joachim H. Wendorff, Seema Agarwal, and Andreas Greiner

Figure 8.24 Pheromone dispenser distributed in a vineyard.

TRABALHOS REALIZADOS NA UNIOESTE – TOLEDO - PR

ELE



Obtenção de microfibras de Ecoflex[®] por eletrofiação para estudos de liberação controlada de ibuprofeno



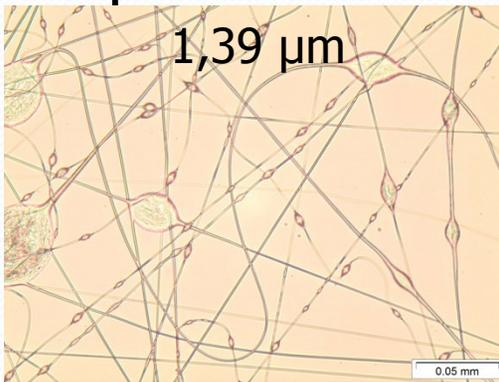
Universidade Estadual do Oeste do Paraná
4ºano-Química Bacharel

Discente: Jorge William Engelmann

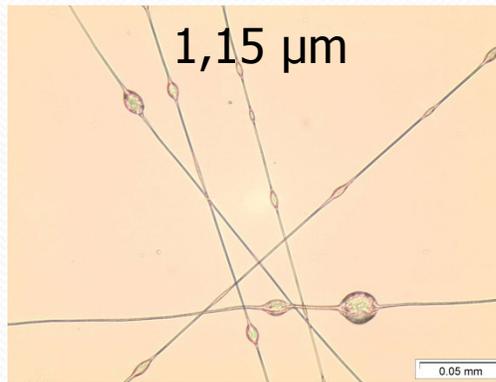
Docente: Douglas Cardoso Dragunski

Resultados 10% m/v

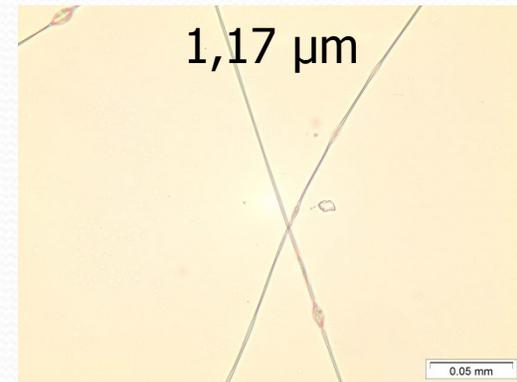
14kV- 12cm



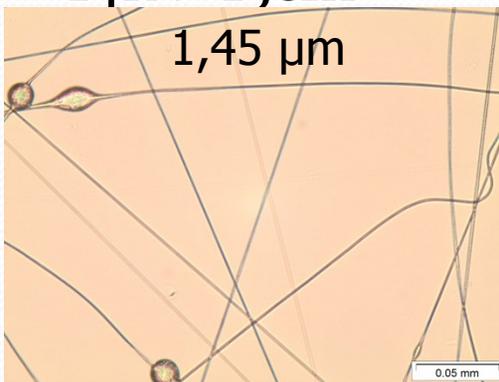
18kV- 12cm



22kV- 12cm



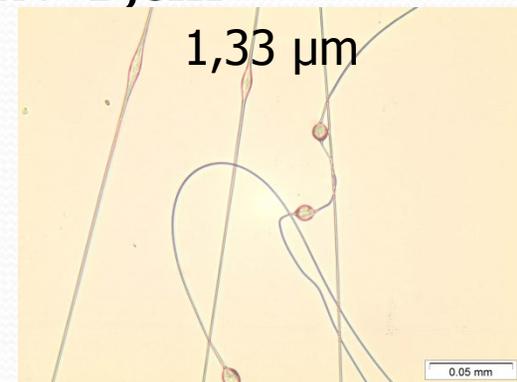
14kV-15cm



18kV-15cm

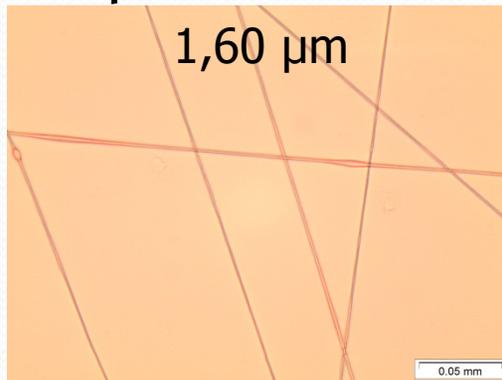


22kV-15cm

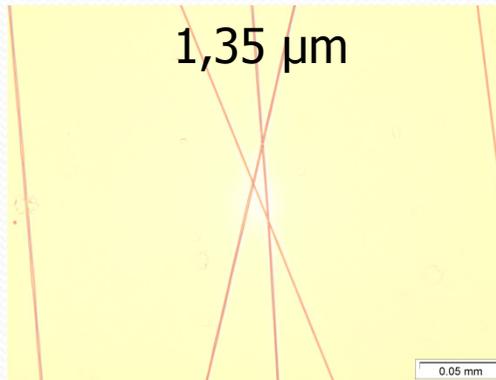


Resultados 15% m/v

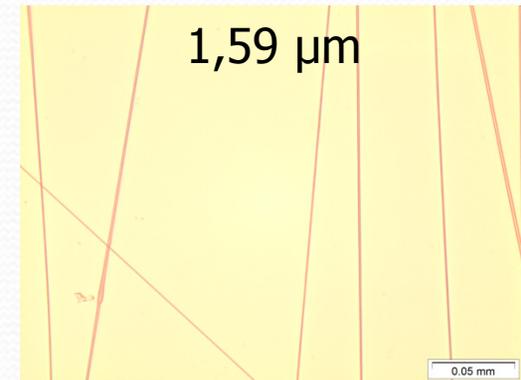
14kV- 12cm



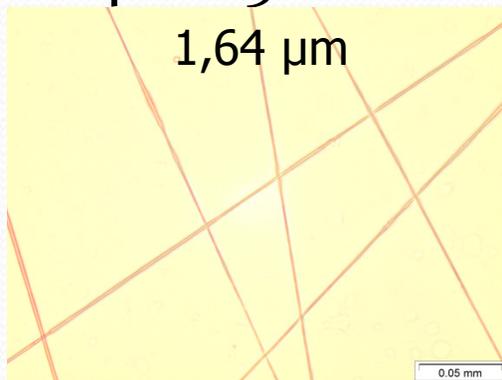
18kV- 12cm



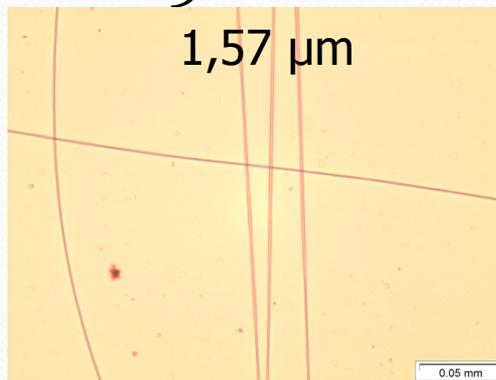
22kV- 12cm



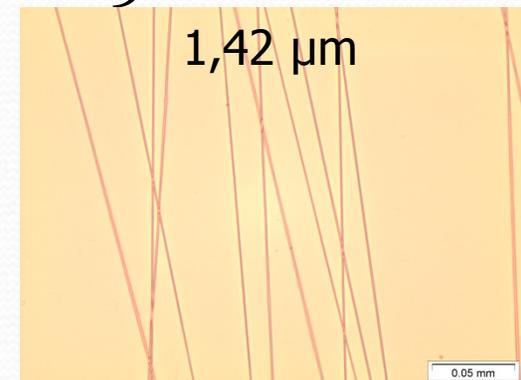
14kV-15cm



18kV-15cm

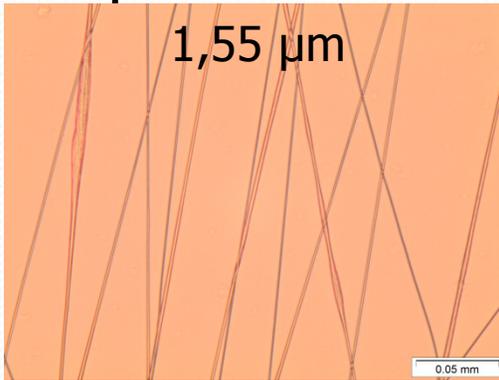


22kV-15cm

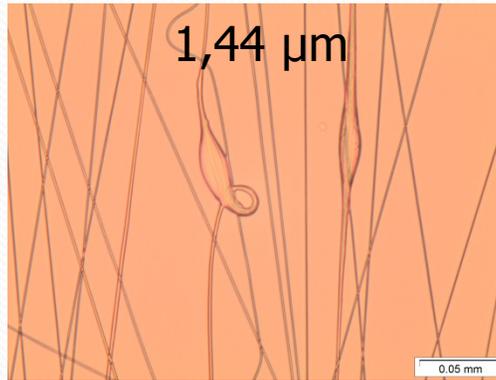


Resultados 20% m/v

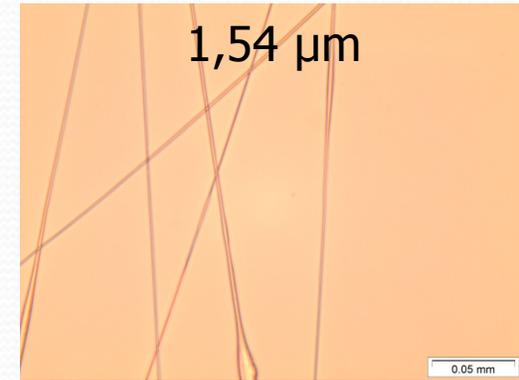
14kV- 12cm



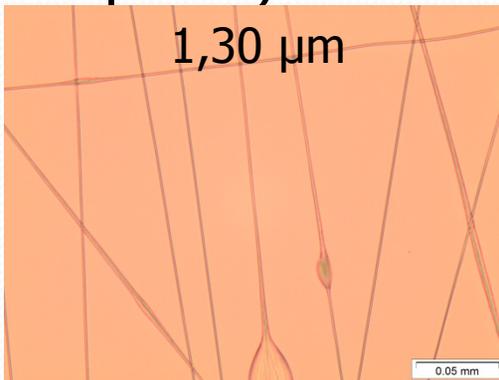
18kV- 12cm



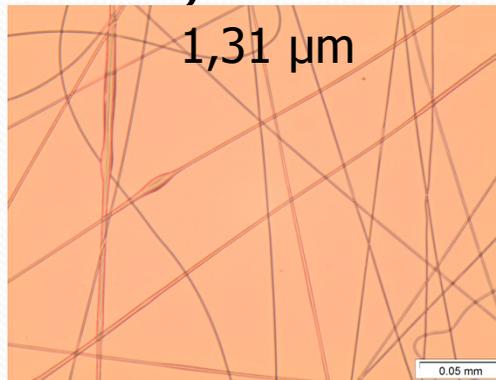
22kV- 12cm



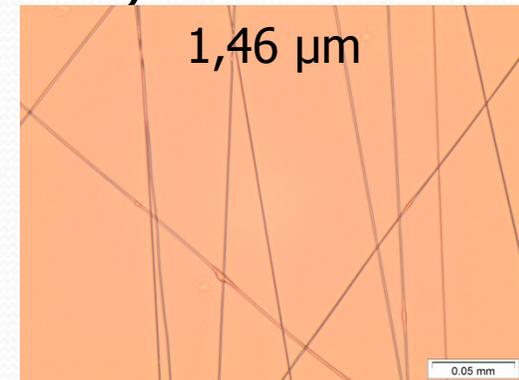
14kV-15cm



18kV-15cm



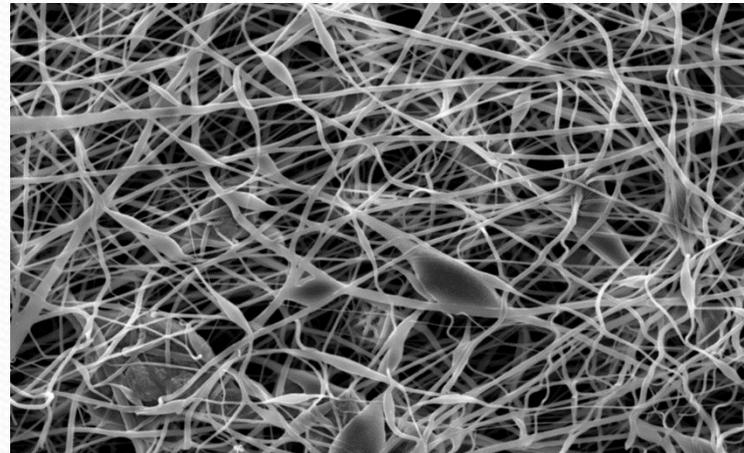
22kV-15cm



MEV



1,08 μm

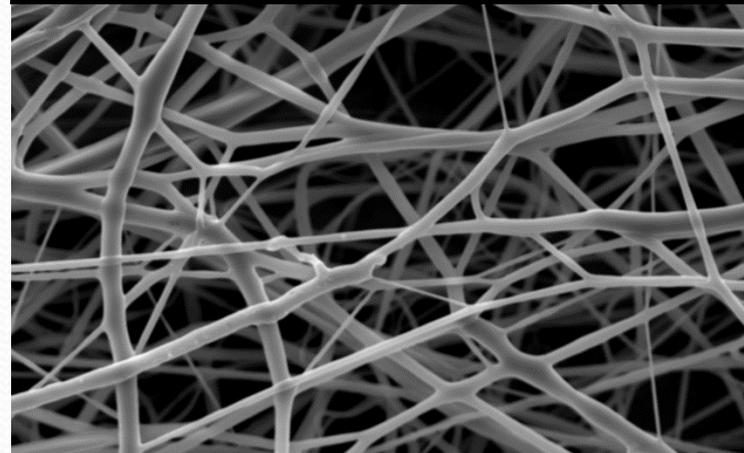


branco 10%

AccV 15.0kV Probe 4.0 Mag x 600 WD 17 Det SE No. 1



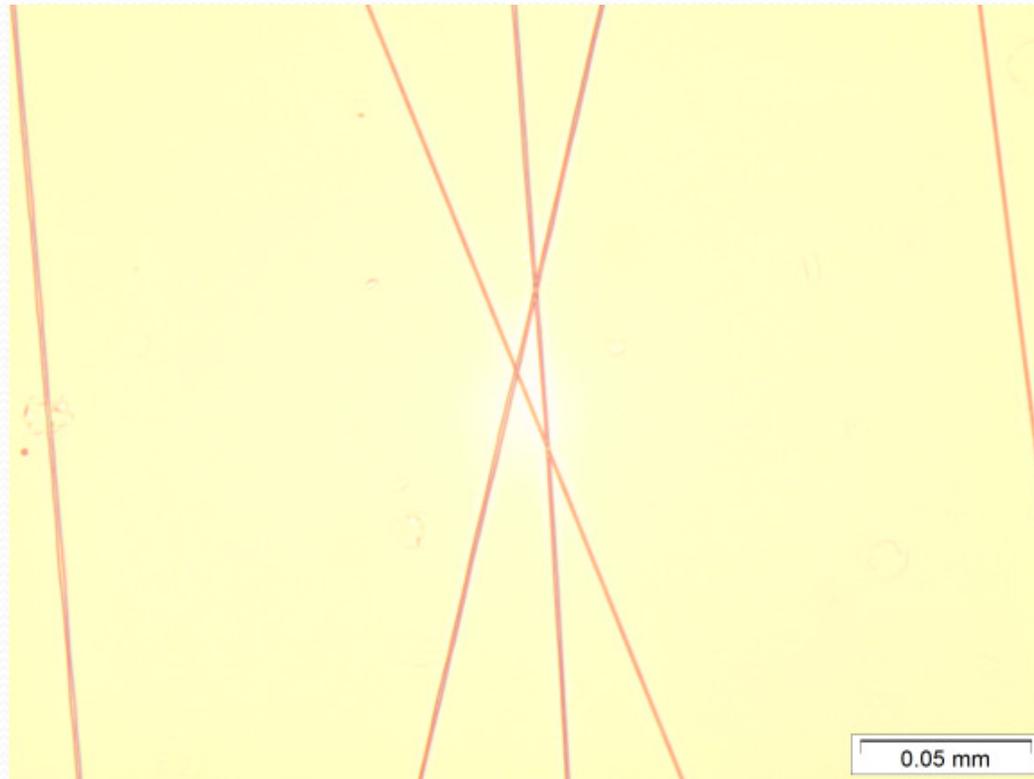
2,30 μm



branco 15%

AccV 15.0kV Probe 4.0 Mag x 800 WD 17 Det SE No. 1

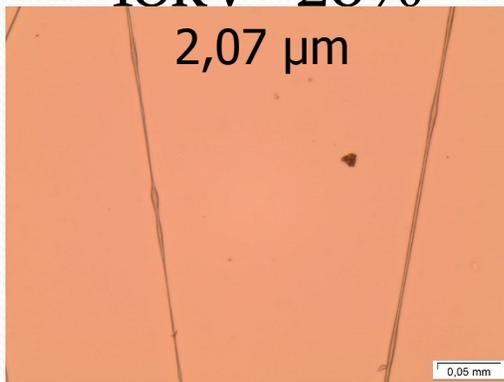
Resultados



Melhor condição encontrada = 15% m/v , 18kV e 12cm

Resultados com IBP

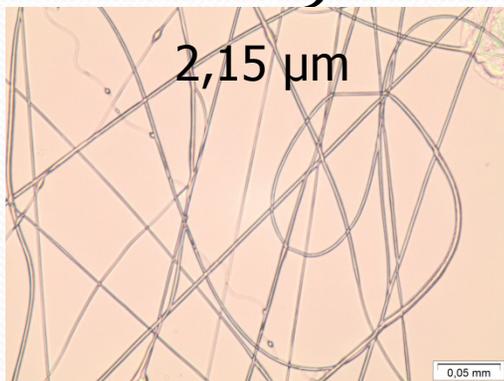
18kV- 20%
2,07 μm



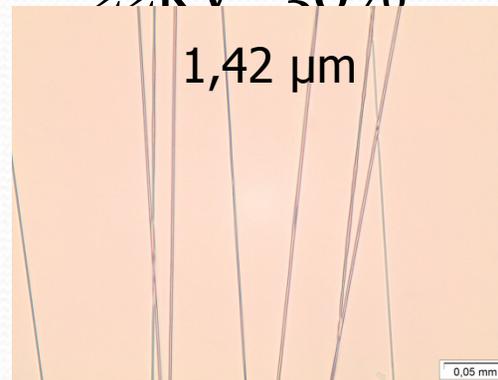
22kV- 20%
1,56 μm



18kV- 30%
2,15 μm

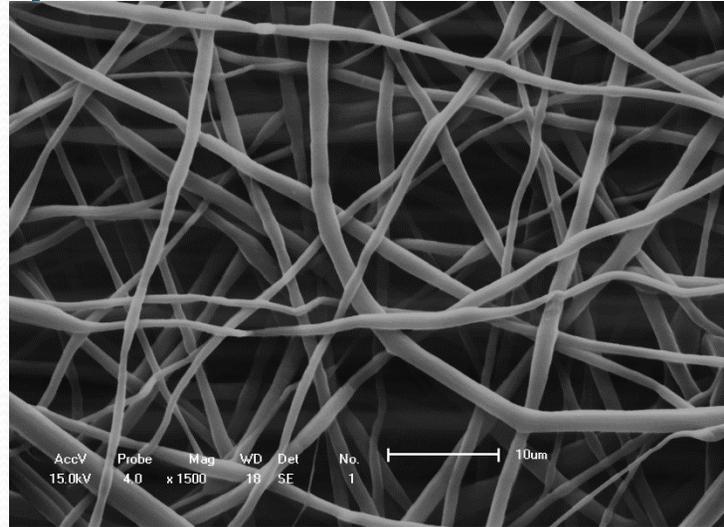


22kV- 30%
1,42 μm



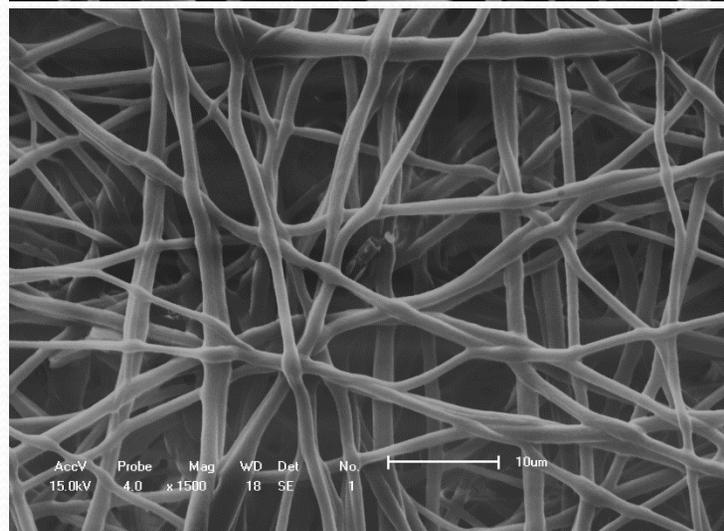
MEV com ibuprofeno

1,71 μm



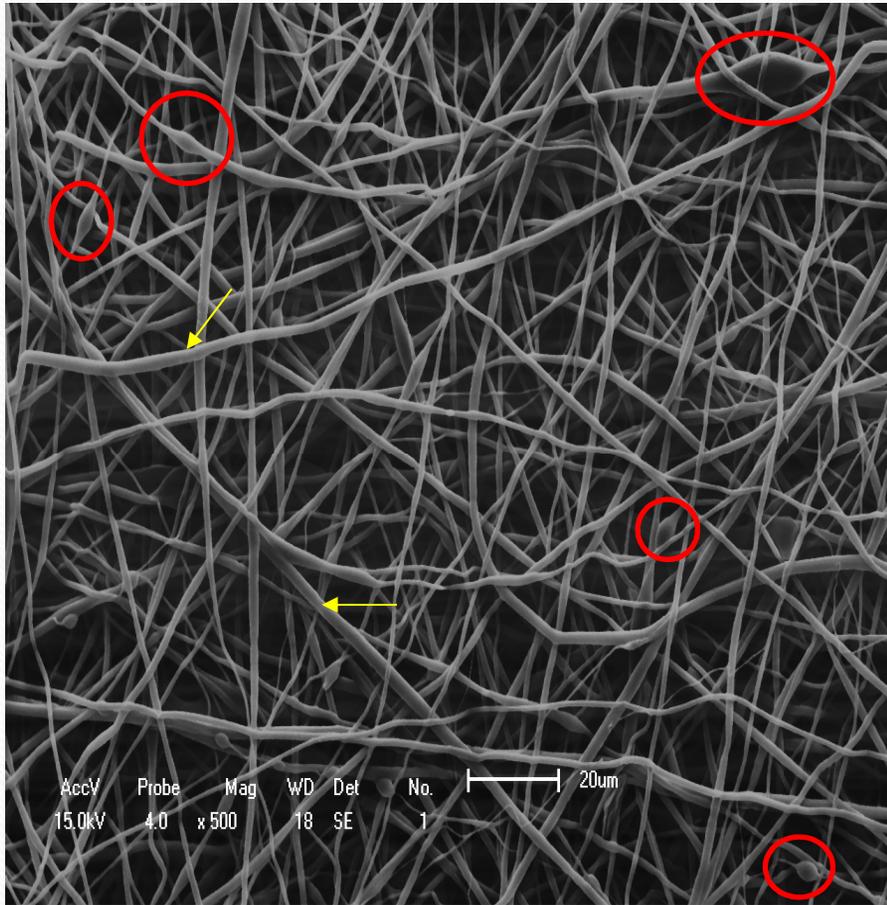
18kV 30% IBP

1,30 μm

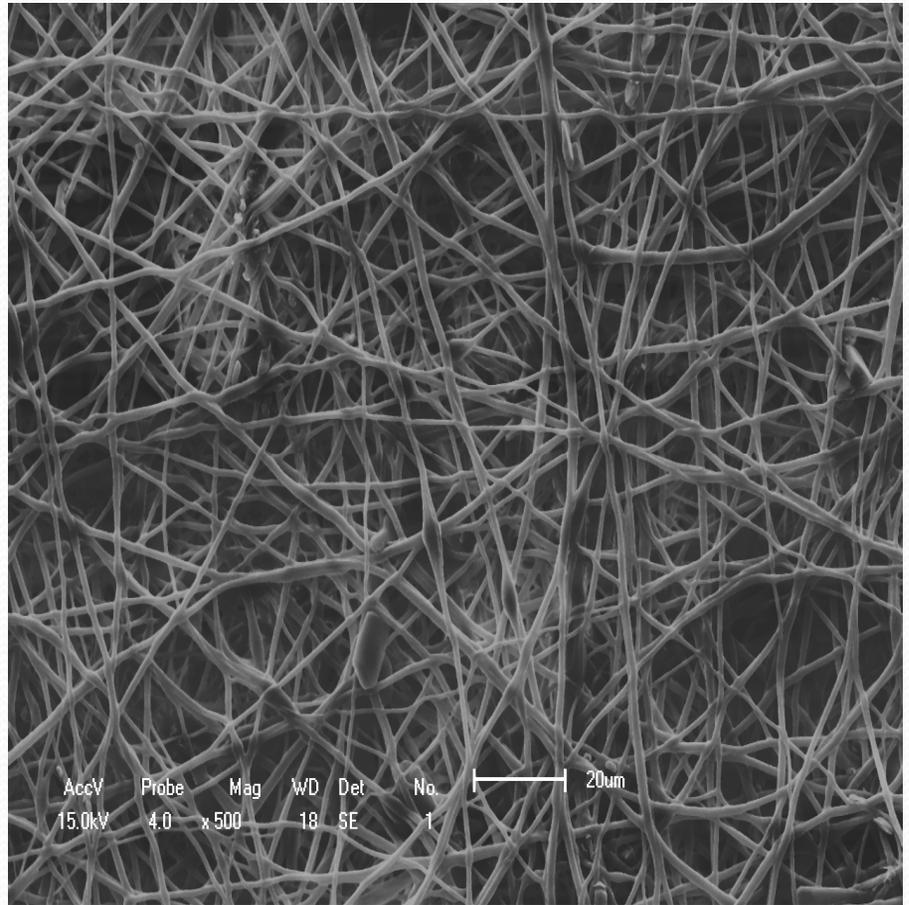


22kV 30% IBP

MEV com ibuprofeno

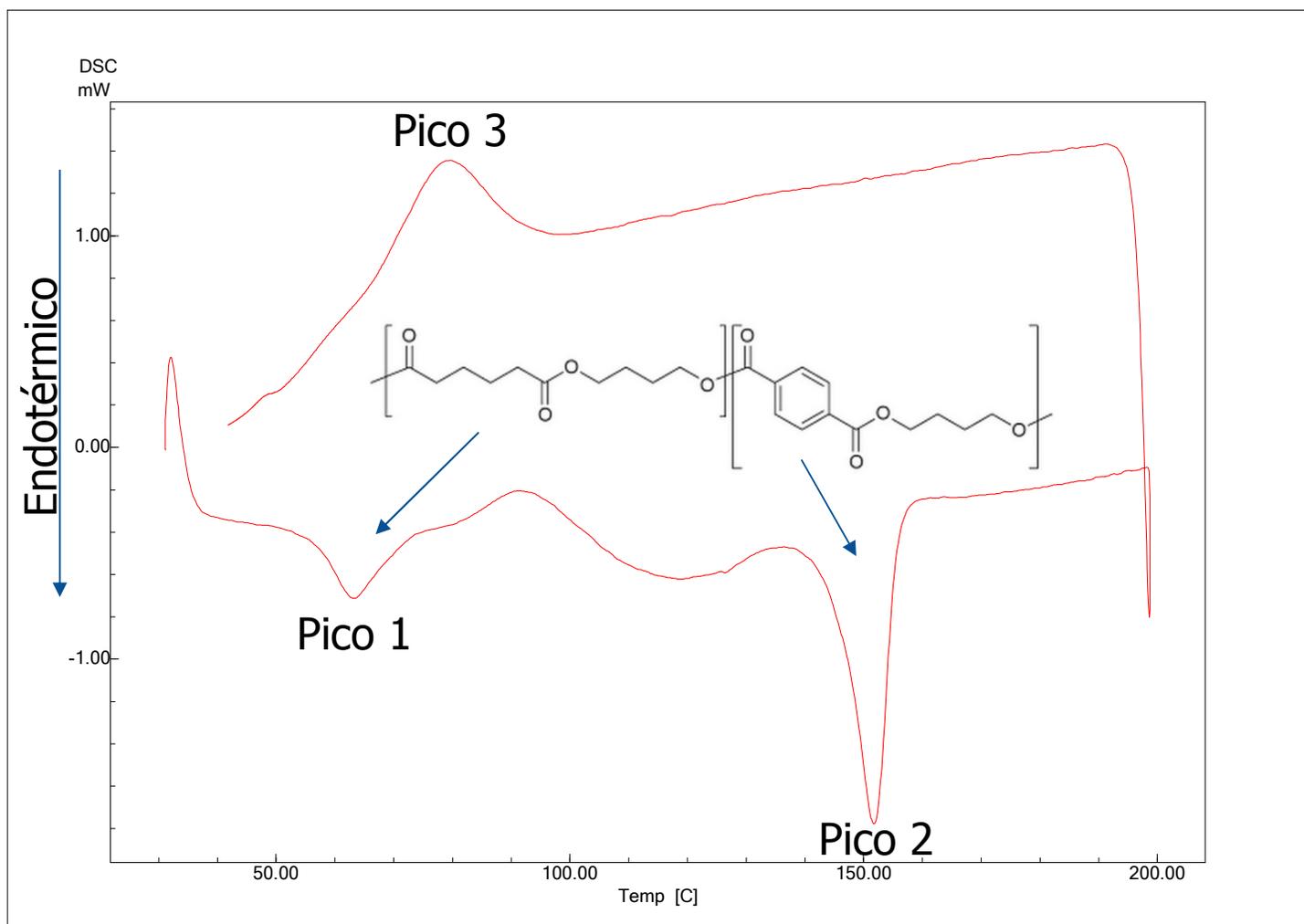


18kV



22kV

Resultados DSC

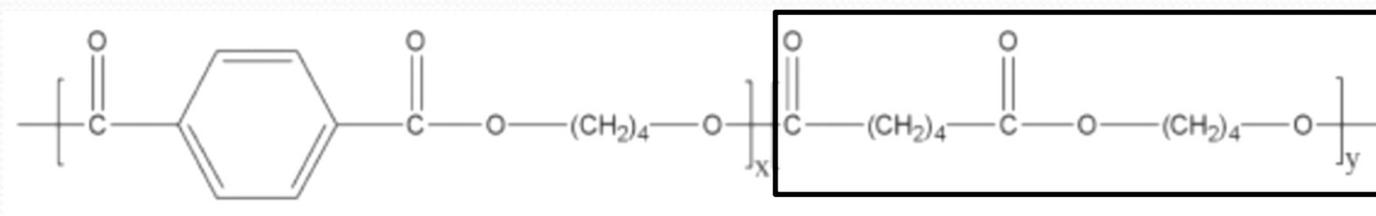


Resultados DSC

Amostra	Pico 1		Pico 2		Pico 3	
	Ponto de Fusão (°C)	Calor (J/g)	Ponto de Fusão (°C)	Calor (J/g)	Ponto cristalização (°C)	Calor (J/g)
Branco 22kV	63,21	2,78	151,75	9,84	79,68	-6,59
Branco 18kV	62,23	2,22	151,13	9,91	79,55	-6,68
Ibuprofeno	77,91	119,70	-	-	-	-
18kV-20%	68,56	10,18	146,02	11,11	74,41	-7,03
22kV-20%	68,01	17,15	140,01	9,18	66,93	-3,97
18kV-30%	67,37	9,53	143,55	10,21	72,02	-4,76
22kV-30%	68,08	16,33	140,13	8,82	67,73	-4,93

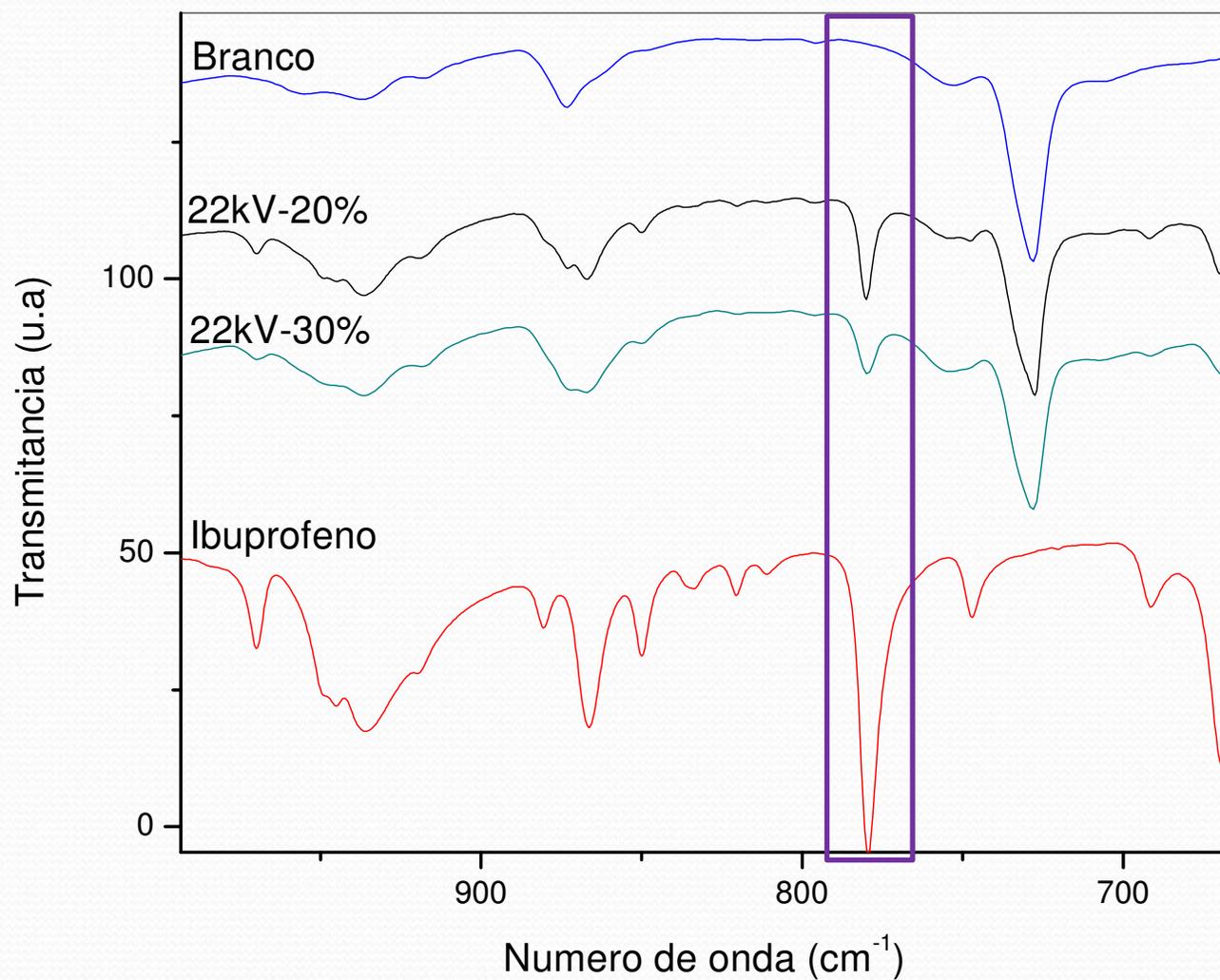
Resultados DSC

Amostra	Cristalinidade $1X_c$ (%)	Cristalinidade $2X_c$ (%)
Branco 22kV	8,22	14,41
Branco 18kV	7,81	14,55
18kV-20%	15,10	15,91
22kV-20%	18,53	11,53
18kV-30%	12,54	13,13
22kV-30%	18,65	12,06

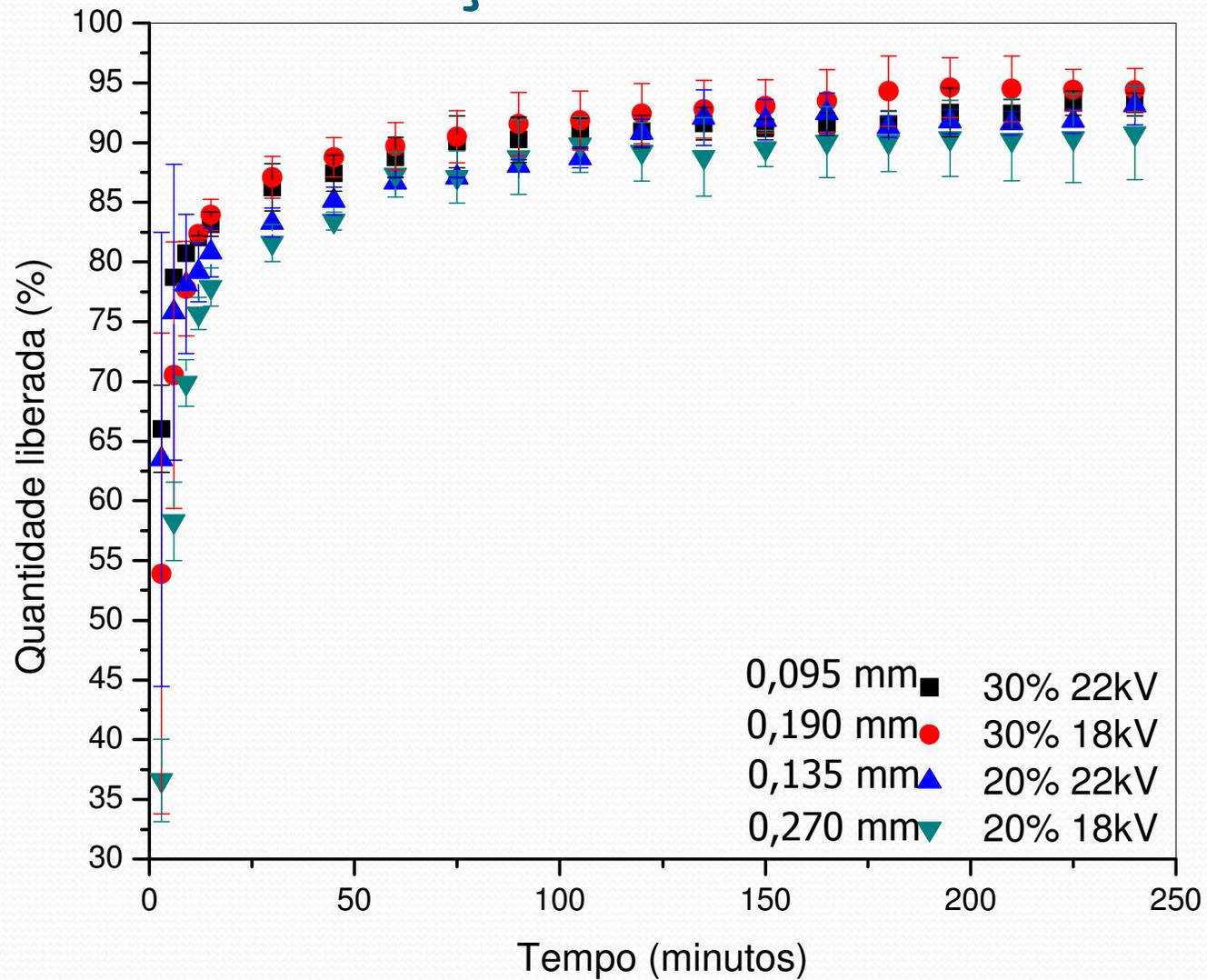


Estrutura molecular do PBAT. Fonte: ARRUDA, L. A. (2015).

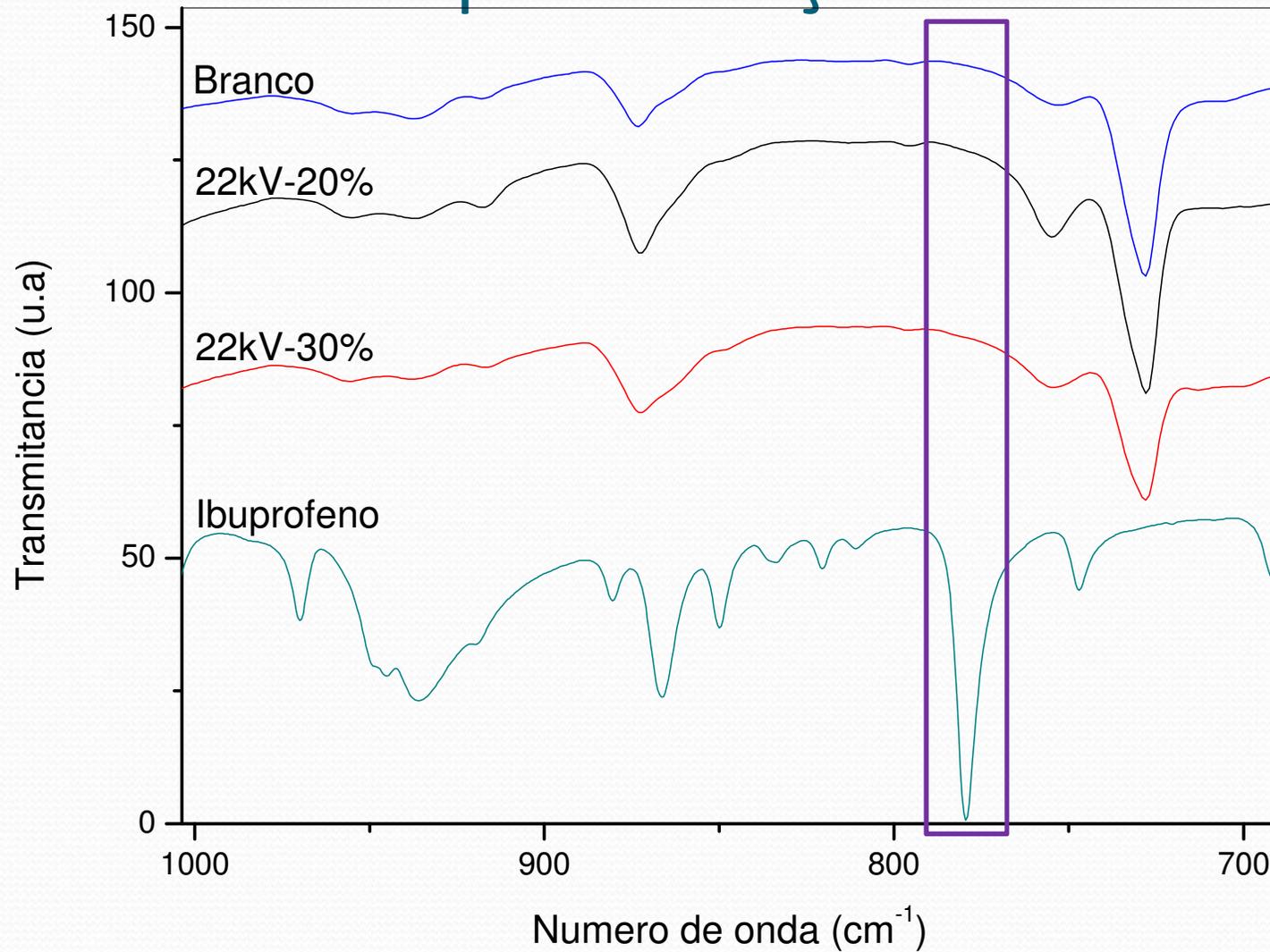
Resultados FTIR



Resultados liberação



Resultados IV após liberação



Conclusão

- As melhores condições de eletrofiação para as microfibras contendo ibuprofeno são:
 - Tensão 22kV;
 - Distância 12 cm;
 - Massa de polímero 15% m/v.
- As análises de FTIR, DSC e DRX comprovam a incorporação do fármaco à microfibra;
- Não há diferença na cinética de liberação para as diferentes concentrações de fármaco e nem para as diferentes espessuras dos filmes obtidos.

OBTENÇÃO DE NANOFIBRAS POR ELETROFIAÇÃO DE ECOFLEX[®] CONTENDO FTALOCIANINA DE ZINCO

Orientador: Prof^o. Dr^o. Douglas Cardoso Dragunski

Discente: Ariane Rossin

Toledo - PR

Resultados

Tabela 2. Espessuras das fibras para diferentes parâmetros (voltagem e distância do alvo coletor) e para os filmes na concentração $6.35 \times 10^{-4} \text{mol/L}$ de FtZn.

Parâmetro	Distância (cm)	Tensão (kV)	Diâmetro (nm)
1	12,00	18,00	$996,65 \pm 212,50$
2	12,00	25,00	$1010,5 \pm 81,22$
3	20,00	18,00	$798,75 \pm 252,12$

Resultados

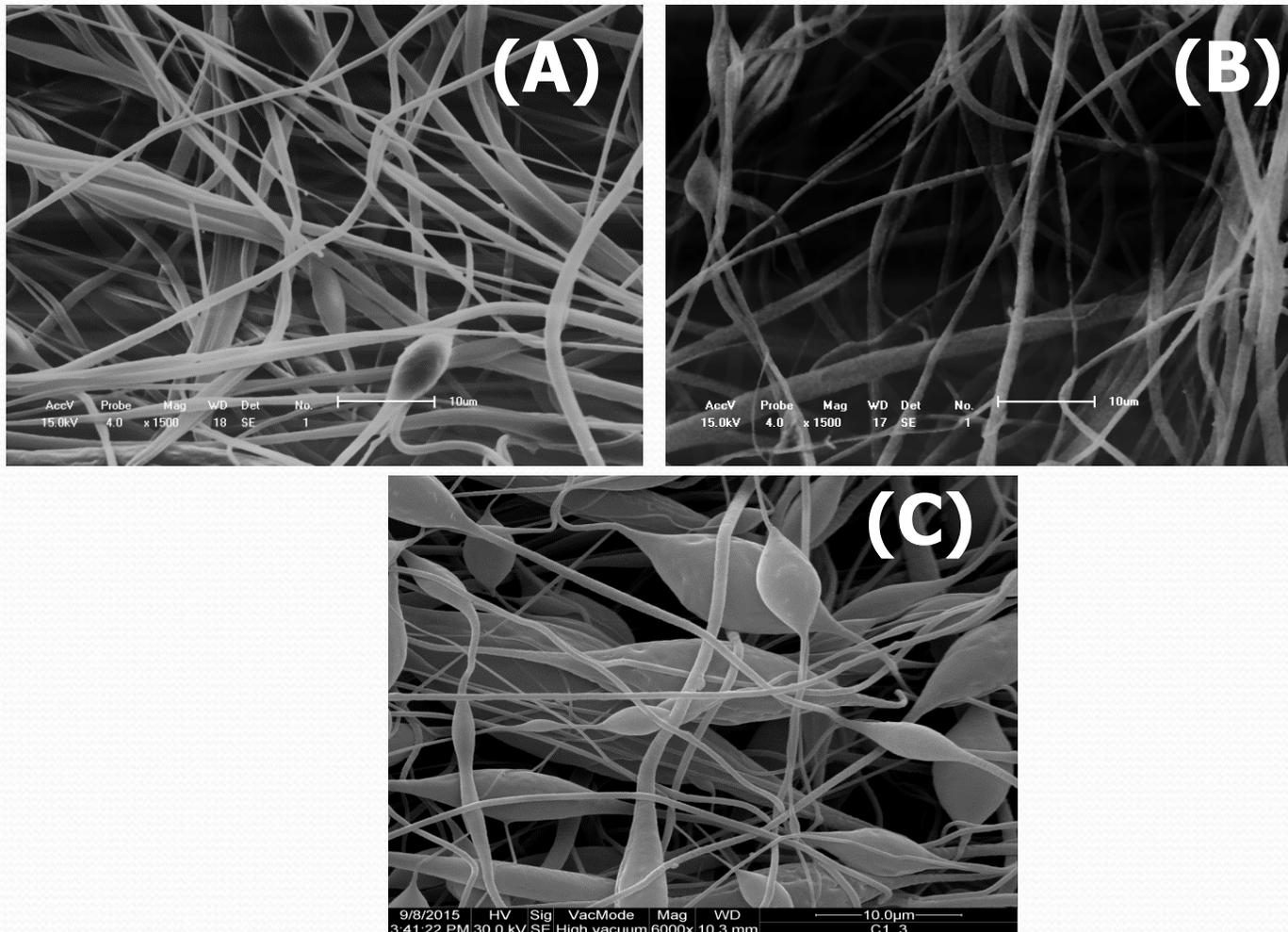


Figura 12. Microscopia eletrônica de varredura para (A) filme puro de Ecoflex[®], (B) e (C) os filmes nas concentrações 6.35×10^{-4} , 1.46×10^{-2} mol/L de FtZn.

Resultados

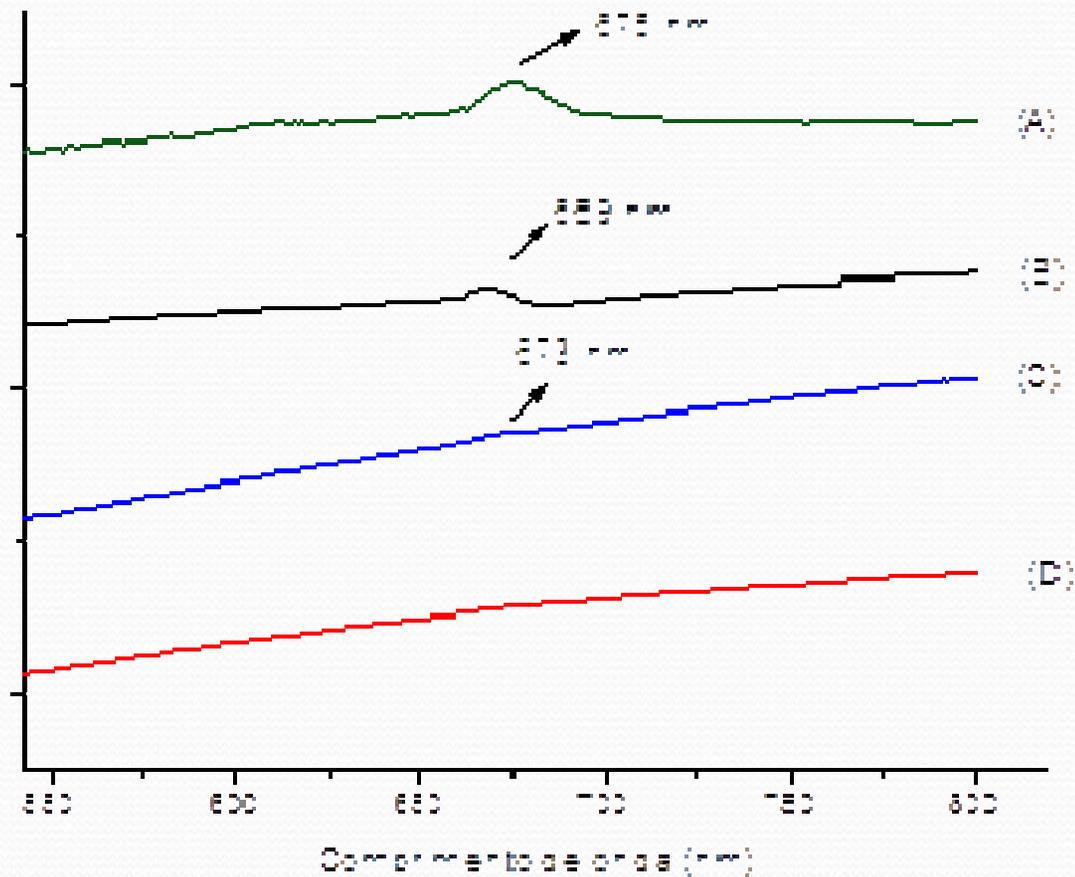


Figura 13. Espectros de absorção para os filmes de concentração (A) $1,46 \times 10^{-2}$ (B) $6,35 \times 10^{-4}$ e (C) $4,70 \times 10^{-4}$ mol/L de FtZn e (D) filme puro de Ecoflex®.

Resultados

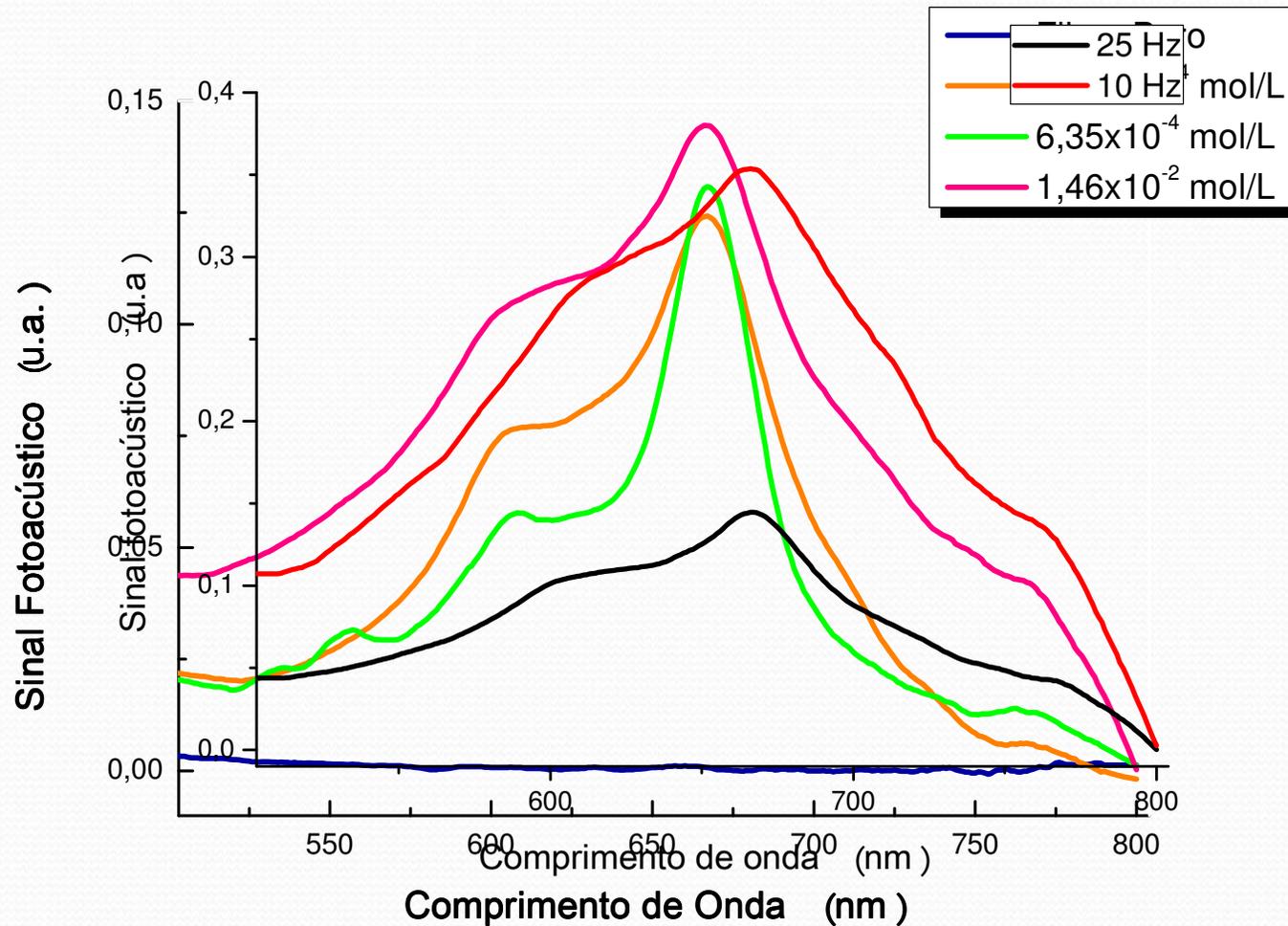


Figura 14. Sinal fotoacústico observado para as frequências de modulação de 25 e 10 Hz em diferentes concentrações.

Resultados

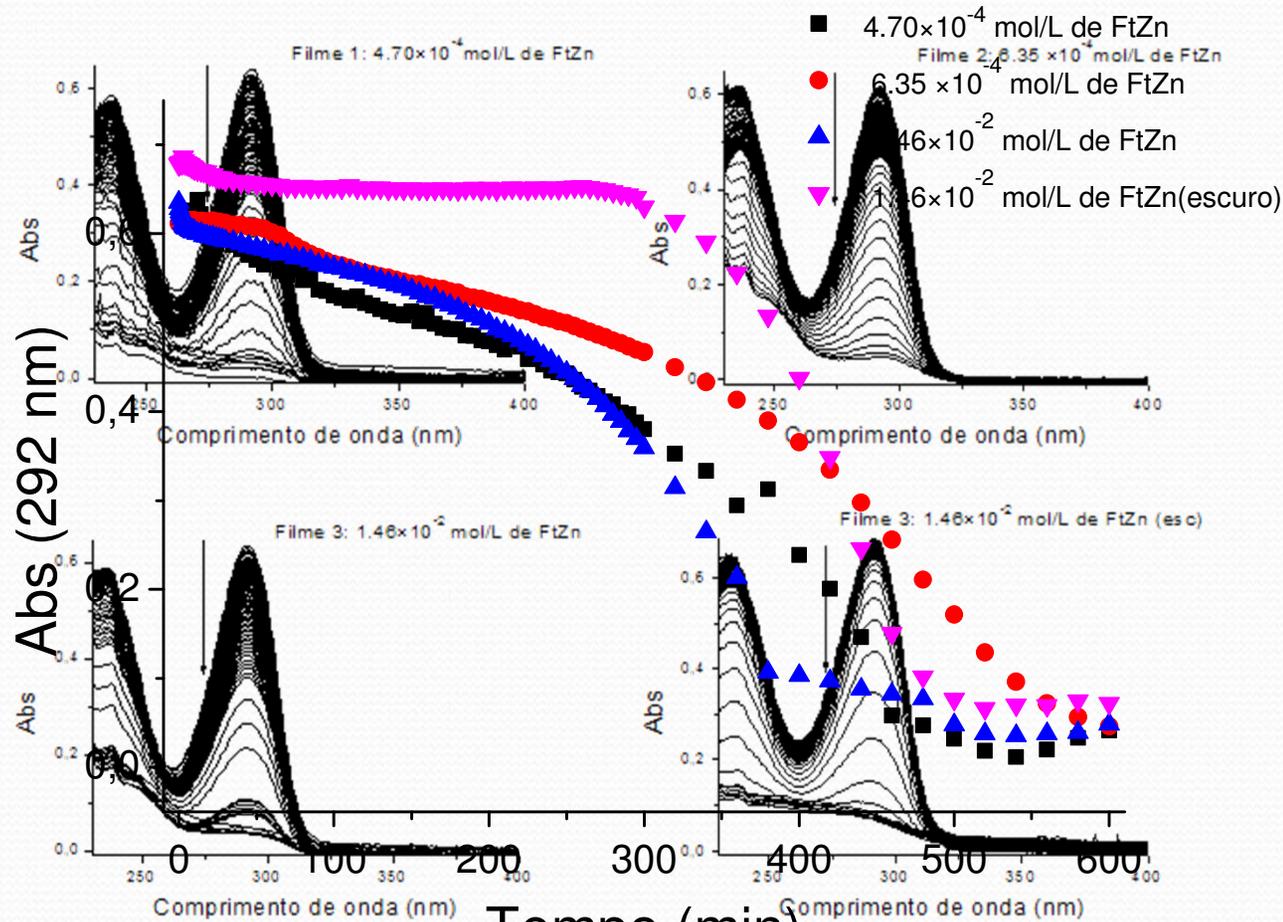


Figura 16. Variação dos espectros de absorção eletrônica do Au para medidas de AFO com os diferentes filmes (3 concentrações) e para o monitoramento da reação no escuro com a maior concentração.

Figura 17. Perfis cinéticos em 292 nm (degradação do Au) para os filmes em diferentes concentrações.



Conclusões

- Constatado que a concentração da FtZn interfere no diâmetro;
- Comprovação da incorporação da FtZn;
- O material possui atividade fotossensível.

Utilização da técnica de eletrofição no desenvolvimento de nanosensor eletroquímico

Franciele Fernanda da Silva

Maria Carolina Bonatto

RESULTADOS

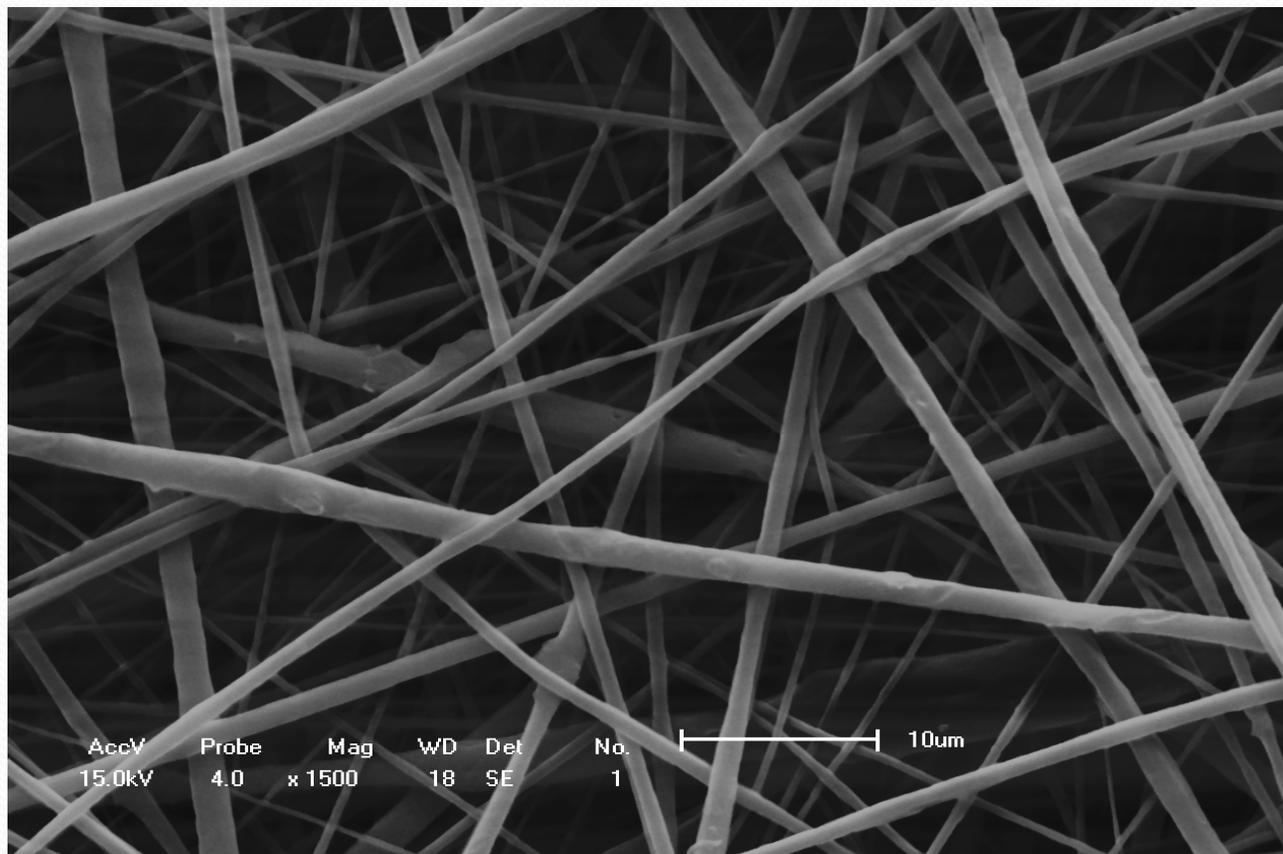


Figura 03 -Fibras obtidas por eletrofiação com tensão de 14kV, distância da agulha ao alvo coletor de 15cm e vazão de 1,0 mL h⁻¹ Imagem obtida por microscopia eletrônica de varredura.

RESULTADOS



Figura 4- Fotografia do filme de Ecoflex® e grafite, produzido por eletrofição com vazão $1,0 \text{ mL h}^{-1}$, tensão de 14 kV e distância de 15 cm.

RESULTADOS

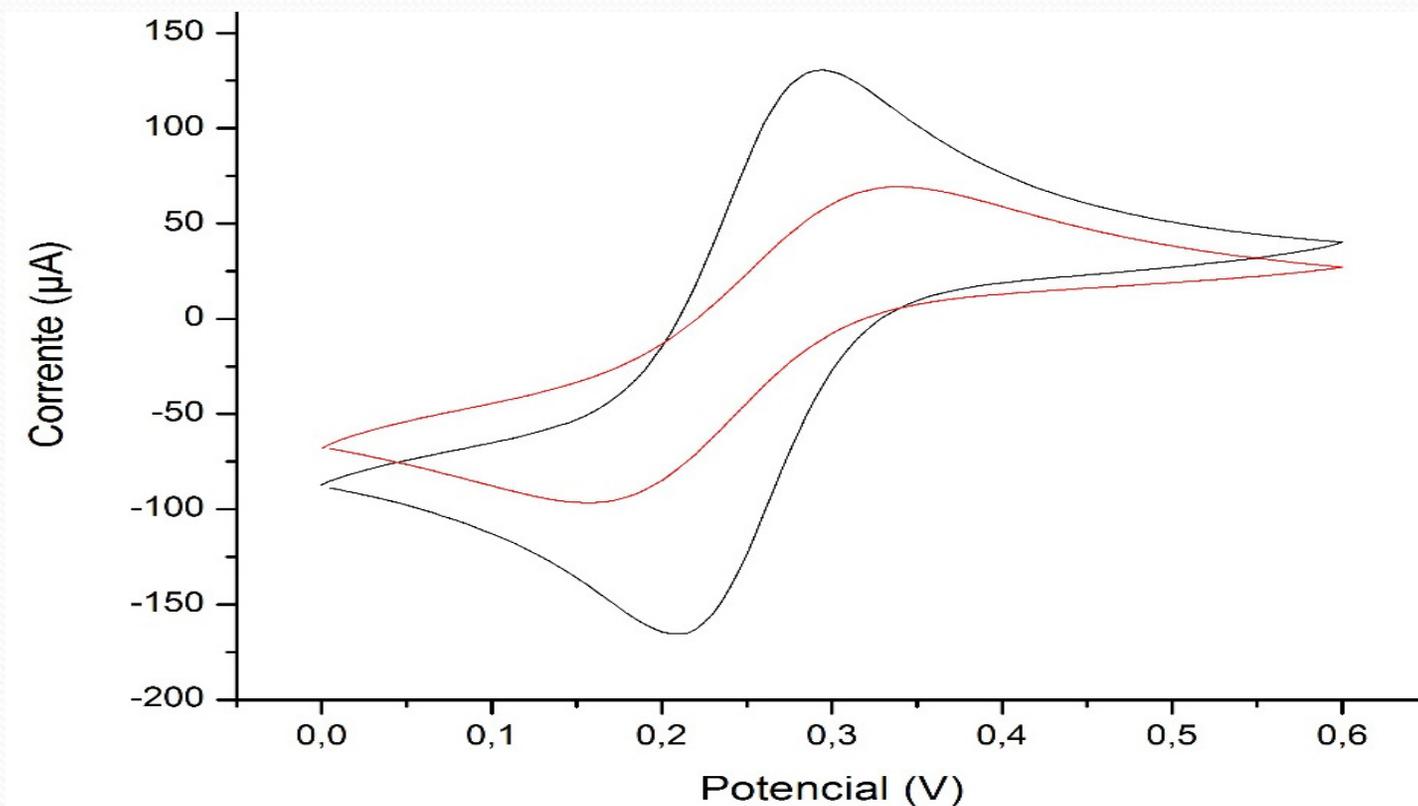


Figura 5 – Voltametria cíclica dos eletrodos: EG (Eletrodo de grafite) (–) e SE (Eletrodo Modificado) (–). As medidas foram realizadas em uma solução $5,0 \times 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ de hexacianoferrato (III) de potássio ($\text{KCl } 0,5 \text{ mol L}^{-1}$ e $v = 50 \text{ mV s}^{-1}$)

Agradecimentos



MEC/SESu

