

EFEITO DA ADIÇÃO DE GRAFENO NAS PROPRIEDADES DE BIOCOMPÓSITOS FIBROSOS PRODUZIDOS POR ELETROFIAÇÃO

EG MORAES^{1,2}, KL ANDRADE¹, LAC LAQUA¹, FL FAITA³, RAF MACHADO¹

¹Laboratório de Controle e Processos de Polimerização (LCP), Departamento de Engenharia Química e Engenharia de Alimentos, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis, Santa Catarina

²Laboratório de Materiais Vitrocerâmicos (VITROCER), Departamento de Engenharia Mecânica, Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC) – Florianópolis, Santa Catarina

³Instituto de Física, Departamento de Física, Universidade Federal do Rio Grande do Sul – Porto Alegre, Rio Grande do Sul
E-mail para contato: lisguzi@gmail.com

RESUMO – Biocompósitos fibrosos de policaprolactona (PCL) contendo diferentes concentrações de grafeno (GF) foram preparados por eletrofiação. Esses compósitos exibem um potencial promissor na área biomédica, especialmente como arcabouços para engenharia de tecidos. A adição de GF possibilita uma melhoria das propriedades mecânicas dos biocompósitos eletrofiados. Nesse contexto, o efeito da adição de diferentes concentrações de GF na viscosidade e a tensão interfacial das soluções foram avaliadas, assim como a morfologia dos biocompósitos fibrosos, sendo esta investigada por microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados demonstram uma redução significativa na viscosidade das soluções de 3,70 para 2,01 e 1,78 Pa.s, para as soluções de PCL e na presença de 0,5 e 1,0% m/v GF, respectivamente. A solução de PCL apresentou tensão de cisalhamento de 500,65 Pa, enquanto as soluções de PCL com 0,5 e 1,0% m/v de GF denotaram valores inferiores (376,87 e 182,10 Pa, respectivamente), o que facilitou a obtenção de fibras mais finas. Por outro lado, a tensão interfacial medida a partir dos parâmetros geométricos de gotas das soluções de PCL (29,72 mN.m⁻¹) não variou na presença de 0,5 e 1,0% m/v de GF (30,19 e 29,85 mN.m⁻¹, respectivamente), não contribuindo para variação no diâmetro de fibra. Além disso, os biocompósitos apresentaram fibras cilíndricas e interconectadas formando poros. Por fim, a adição de 1,0% m/v de GF foi mais efetiva na redução dos diâmetros de fibra, alcançando o valor de ~4,29 µm.

1 INTRODUÇÃO

A técnica de eletrofiação (*electrospinning*) é utilizada na fabricação de materiais fibrosos, permitindo a produção de estruturas tridimensionais com alta porosidade e superfície elevada (SUAZA; HENAO; ACEVEDO, 2022). Essas características são importantes para diversas

aplicações, incluindo biomédicas, pois permitem o desenvolvimento de andaimos com morfologia semelhante à matriz extracelular natural, alta porosidade interconectada e excelente desempenho mecânico. Tais propriedades auxiliam na promoção da regeneração tecidual, favorecendo a adesão, migração e proliferação celular (TANHA; NOURI, 2018; SOARES *et al.*, 2020).

Nos últimos anos, o interesse em fibras poliméricas tem crescido consideravelmente, devido não só às suas propriedades aprimoradas decorrentes da alta razão de aspecto e área de superfície em relação ao volume, mas também devido à facilidade de processamento e à diversidade de aplicações (AL-ABDULJABBAR; FAROOQ, 2023).

Atualmente, a policaprolactona (PCL), um poliéster sintético versátil, tem sido amplamente utilizado em aplicações biomédicas (COUDANE *et al.*, 2022). Isso se deve ao fato de que este possui excelente biodegradabilidade, biocompatibilidade, estabilidade química, térmica e propriedades mecânicas (SUWATONG, 2016). No entanto, a fraca interação interfacial desse polímero pode ser um obstáculo em sua aplicação, mas a combinação com outros materiais pode representar uma alternativa promissora (BUI *et al.*, 2014).

Os compósitos desempenham um papel fundamental em nossa vida diária e nesse sentido, compósitos poliméricos baseados em grafeno (GF) têm sido considerados alternativas promissoras no tratamento de feridas, proporcionando benefícios significativos na prevenção de infecções e na promoção da cicatrização (SHARIATI *et al.*, 2023).

Devido às suas propriedades únicas, o GF e seus derivados têm sido amplamente aplicados na liberação controlada de medicamentos, terapia contra o câncer, fonte de energia para implantes e dispositivos biomédicos e como um componente essencial em biossensores, devido à sua alta condutividade elétrica e química, bem como a sua propriedade antibacteriana (HAMZAH; SELVARAJAN; MAJLIS, 2017). Desta forma, o objetivo desse estudo foi avaliar o efeito da adição de GF nas propriedades reológicas e diâmetro médio das fibras de biocompósitos produzidos a partir associação com PCL.

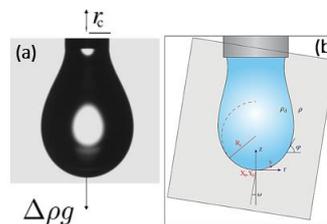
2 MATERIAIS E MÉTODOS

Uma solução de PCL ($M_w = 80.000$, Sigma-Aldrich), com concentração de 20% m/v (S1) foi preparada utilizando clorofórmio (CHCl_3 , pureza $\geq 99,8\%$, Dinâmica Química) como solvente, sob agitação magnética contínua por 24 h. Em seguida, foram produzidas soluções (S2) de GF em CHCl_3 nas concentrações de 0,5 e 1,0% m/v (GF_0,5 e GF_1,0%, respectivamente) utilizando-se de sonicação em banho de ultrassom (potência de 500 W, UltraCleaner USC-750, Unique) por 2 h, para completa suspensão do GF. Após esta etapa, as diferentes soluções S2 foram incorporadas na solução S1 e homogeneizadas sob agitação magnética contínua por 24 h, sendo produzidas duas novas soluções então denominadas de PCL_GF_0,5 e PCL_GF_1,0 (S3). As soluções desenvolvidas foram submetidas à eletrofiação mediante tensão de 10 kV, vazão de $0,50 \text{ mL}\cdot\text{h}^{-1}$ e distância entre a agulha ($\varnothing \sim 0,7 \text{ mm}$) e o coletor de 15 cm, conforme mostra a Figura 1. O coletor revestido com folha de papel alumínio foi mantido em rotação constante a 65 rpm, sob umidade relativa de $50 \pm 5\%$ e temperatura de $20 \pm 2^\circ \text{C}$.

As propriedades reológicas das soluções foram avaliadas para determinar a sua possibilidade de eletrofiação utilizando-se de um reômetro rotacional (Haake Viscotester iQ, Thermo Fisher Scientific, DE) com placas paralelas (P35/Ti; com gap de 0,30 mm). As

medições foram realizadas em condições de cisalhamento estacionário, aplicando-se um aumento gradual da tensão até uma taxa de cisalhamento de pelo menos 250 s^{-1} (em 180 s). A tensão interfacial das soluções foi determinada pelo método da gota pendente que consiste na determinação do perfil geométrico de uma gota de um líquido suspenso, no caso as soluções (S1 e S3), em outro fluido, no caso o ar. O perfil da gota em equilíbrio mecânico é determinado por um balanço entre as forças gravitacionais e interfaciais, conforme Figura 1(a). Os parâmetros geométricos da gota pendente foram medidos utilizando-se um goniômetro (modelo DSA25E, Krüss GmbH) e o software DSA4 para aquisição das imagens e medidas de tensão interfacial.

Figura 1: (a) Representação esquemática da gota pendente em equilíbrio. (b) Parâmetros geométricos da gota pendente: raio de curvatura no ápice da gota.



Aplicando a relação da Equação (1) de Bashforth e Adams é possível determinar um fator de forma (Bo), o qual relaciona o raio de curvatura no ápice da gota com a densidade e a tensão interfacial.

$$Bo \equiv \frac{\Delta \rho g R_0^2}{\gamma} \quad (1)$$

onde $\Delta \rho$ é a diferença de densidade de dois fluidos em contato (kg.m^{-3}), g é a aceleração da gravidade (m.s^{-2}), γ é a tensão interfacial (mN.m^{-1}), R_0 é o raio de curvatura no ápice da gota (m).

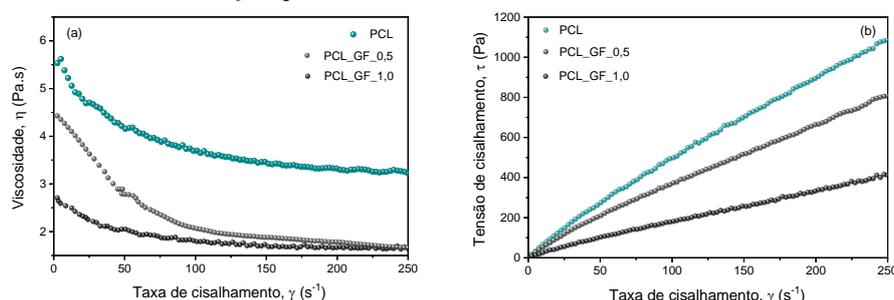
Os biocompósitos fibrosos foram caracterizados por microscopia eletrônica de varredura (MEV, Tescan Vega 3, modelo 51-ADD0007), de forma a avaliar a morfologia, presença de defeitos, o diâmetro médio das fibras, bem como o coeficiente de homogeneidade usando o software de análise de imagem (Axio Vision LE). A distribuição dos diâmetros das fibras foi estimada a partir de medições manuais usando o método de intercepto linear (ASTM E112–12), considerando relações estereológicas (ASTM D3576–20), na faixa de 250 e 350 diâmetros. O grau de homogeneidade das fibras foi avaliado pelo cálculo do coeficiente de variância (CV), que é a razão entre o desvio padrão (SD) e o diâmetro médio (DM). De acordo com a literatura, quando a razão SD/DM for maior que 0,3, a morfologia da fibra é considerada não uniforme, se for menor que 0,3, é homogênea (uniforme) (MAHALINGAM *et al.*, 2021; ANDRADE *et al.*, 2022).

3 RESULTADOS E DISCUSSÃO

Na Figura 2 podemos observar as curvas de fluxo das soluções S1 e S3 submetidas às análises reológicas. Todas as soluções exibiram um comportamento pseudoplástico para viscosidade aparente (Figura 2(a)), no qual a viscosidade diminui com o aumento da taxa de cisalhamento, comportamento esse necessário para processos de extrusão, como a eletrofiação.

É possível notar que a adição de GF tem uma influência positiva na diminuição da viscosidade, promovendo dessa forma o alinhamento das lâminas/folhas de GF, o que facilita a formação do cone de Taylor, além da obtenção de fibras mais finas. Pode-se observar uma diminuição da tensão de cisalhamento para ambas as soluções contendo GF (Figura 2(b)), sendo que a diminuição mais acentuada para 1,0% m/v de GF, o que implica que a solução flui pela agulha mais facilmente, de forma similar aos lubrificantes.

Figura 2: Curvas de fluxo das soluções de PCL e PCL contendo diferentes teores de GF; (a) viscosidade aparente em função da taxa de cisalhamento; (b) tensão de cisalhamento em função da taxa de cisalhamento.



Os resultados da tensão interfacial, medidos a partir de parâmetros geométricos da gota pendente, valores de viscosidade e tensão de cisalhamento, valores de diâmetro das fibras e o coeficiente de homogeneidade (CV) são demonstrados na Tabela 1.

Tabela 1: Resultados de tensão interfacial, parâmetros reológicos (viscosidade (η) e tensão de cisalhamento (τ_{cis})), e diâmetros de fibra.

Gota	τ_{int} (mN.m ⁻¹)	$\dagger \eta_{100}$ (Pa.s)	$\ddagger \tau_{cis100}$ (Pa)	D_{fibra} (μ m)	CV
PCL	29,72	3,70	500,65	1,50 e 4,50	0,56
PCL_GF_0,5	30,19	2,08	376,87	1,80 e 4,30	0,33
PCL_GF_1,0	29,85	1,78	182,10	4,29	0,35

$\dagger \eta_{100}$, viscosidade à taxa de 100 s^{-1} ; \ddagger Tensão de Cisalhamento à taxa de 100 s^{-1} .

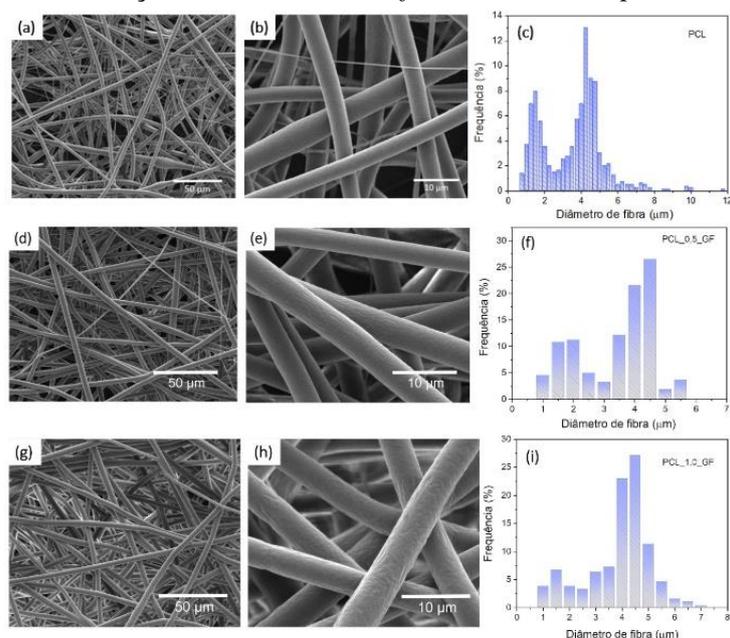
De acordo com Berry *et al.* (2015), uma característica interessante do método da gota pendente é a simplicidade do arranjo experimental e de aquisição, que permite determinar a tensão interfacial a partir de imagens do perfil/contorno de uma gota deformada pela ação da gravidade, por meio de um sistema óptico com câmera, e em seguida analisada no software DSA4.

Os resultados de tensão interfacial medidos a partir dos parâmetros geométricos de gotas pendentes para o solvente clorofórmio foi de $\sim 23,30$ mN.m⁻¹ e para solução PCL foi de $\sim 29,72$ mN.m⁻¹ (Tabela 1), os quais apresentam uma pequena variação quando comparados com os

valores da literatura, $\sim 27,10 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para o clorofórmio, e $27,80 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$ para o PCL (ZHANG *et al.*, 2020), respectivamente, o que pode estar relacionado a um pequeno desvio do posicionamento ortogonal da agulha. Por outro lado, a tensão interfacial medida a partir de gotas de soluções contendo 0,5 e 1,0% m/v de GF ($30,19$ e $29,85 \text{ mN}\cdot\text{m}^{-1}$), respectivamente, não variou significativamente, indicando que a tensão interfacial não influenciou a variação no diâmetro de fibra.

As micrografias MEV das fibras e biocompósitos fibrosos e as distribuições dos diâmetros de fibras são verificadas na Figura 3. É possível observar que as fibras de PCL (Figura 3(a) e 3(b)) são cilíndricas e se organizam de forma aleatória formando poros interconectados. Além disso, apresentam uma distribuição bimodal de diâmetros com picos entre $1,50 \mu\text{m}$ e $4,50 \mu\text{m}$ (Figura 3(c)). A morfologia das fibras PCL_GF_0,5 é mostrada nas Figuras 3(d) e 3(e). É interessante notar que as fibras PCL_GF_0,5 são mais rugosas que as de fibras de PCL, provavelmente esta característica está relacionada à adição de GF. As fibras PCL_GF_0,5 exibem a mesma forma cilíndrica e interconectada formando poros. Porém, os diâmetros não variaram significativamente, apresentando picos entre $1,80 \mu\text{m}$ e $4,03 \mu\text{m}$ (Figura 3(f)). Com o aumento da concentração de GF para 1,0% m/v, foi possível observar que as fibras PCL_GF_1,0 (Figura 3(g) e 3(h)) apresentam uma distribuição de diâmetros mais homogênea, devido à diminuição da viscosidade que pode estar relacionada ao alinhamento das lâminas de GF em solução contribuindo para o fluxo através da agulha. Além disso, a adição de 1,0% m/v de GF influenciou significativamente a distribuição de diâmetros de fibras, a qual apresentou característica monomodal, além de menores diâmetros $\sim 4,29 \mu\text{m}$ (Figura 3(i)).

Figura 3: Micrografias MEV dos biocompósitos fibrosos e as respectivas distribuições de diâmetros. Morfologia das fibras (Magnificação:(a,d,g) 1000x e (b,e,h) 5000x). (c,f,i) Distribuição de diâmetros de fibra dos biocompósitos.



4 CONCLUSÃO

Neste trabalho foi possível demonstrar a influência da adição de GF na diminuição da viscosidade (3,70 para 2,01 e 1,78 Pa.s) e na tensão de cisalhamento (de 500,65 para 376,87 e 182,10 Pa) das soluções de PCL na presença de diferentes concentrações de GF (de 0,5 e 1,0% m/v, respectivamente), promovendo dessa forma a obtenção de fibras mais finas, devido ao alinhamento das lâminas/folhas de GF. Por outro lado, a tensão interfacial medida a partir dos parâmetros geométricos de gotas das soluções de PCL ($29,72 \text{ mN.m}^{-1}$) não variou na presença de 0,5 e 1,0 % m/v de GF ($30,19$ e $29,85 \text{ mN.m}^{-1}$, respectivamente), não influenciando o diâmetro de fibra. Os biocompósitos apresentaram fibras cilíndricas e interconectadas formando poros, com diâmetros de fibra variando entre $1,50 \mu\text{m}$ e $4,50 \mu\text{m}$ para PCL, $1,8 \mu\text{m}$ e $4,30 \mu\text{m}$ para PCL_GF_0,5, com distribuição bimodal de diâmetros. Por outro lado, a distribuição de diâmetros foi mais fortemente influenciada pela adição de 1,0% m/v de GF, com uma redução de cerca de $\sim 5\%$ no diâmetro de fibra ($\sim 4,29 \mu\text{m}$), com distribuição monomodal.

5 REFERÊNCIAS

- ANDRADE K *et al.*, Wettability tuning of natural rubber/polyvinylpyrrolidone electrospun nonwoven mats. *Surf. Interfaces*, v. 32, p. 102129, 2022.
- AL-ABDULJABBAR A, FAROOQ I, Electrospun Polymer Nanofibers: Processing, Properties, and Applications. *Polym*, v. 15, n. 1, p. 65. 2023.
- BERRY JD *et al.*, Measurement of surface and interfacial tension using pendant drop tensiometry. *J. Colloid Interface Sci.*, v. 454, p. 226–237, 2015.
- BUI HT *et al.*, Fabrication and characterization of electrospun curcumin-loaded polycaprolactone-polyethylene glycol nanofibers for enhanced wound healing. *Macromol. Res.*, v. 22, n. 12, p. 1288–1296, 2014.
- COUDANE J *et al.*, Poly(ϵ -caprolactone)- Based Graft Copolymers: Synthesis Methods and Applications in the Biomedical Field: A Review. *Molec.*, v. 27, p. 7339. 2022.
- HAMZAH AA, SELVARAJAN RS, MAJLIS BY, Graphene for Biomedical Applications: A Review. *Sains Malays.*, v. 46, n. 7, p. 1125–1139. 2017.
- MAHALINGAM S *et al.*, Co-Axial Gyro-Spinning of PCL/PVA/HA Core - Sheath Fibrous Scaffolds for Bone Tissue Engineering. *Macromol. Biosci.*, v. 21, n. 10, p. 2100177, 2021.
- SHARIATI A *et al.*, Graphene-Based Materials for Inhibition of Wound Infection and Accelerating Wound Healing. *Biomed. Pharmacother*, v. 158, p. 114184. 2023.
- SOARES RMD *et al.*, Electrospinning and electrospray of bio-based and natural polymers for biomaterials development. *Mater. Sci. Eng. C.*, v. 92, n. August, p. 969–982, 2018.
- SUAZA MLM, HENAO YH, ACEVEDO MEM, Wet Electrospinning and its Applications: A Review. *Tecnol*, v. 25, n. 54, p. e2223. 2022.
- SUTAWONG O, Biomedical applications of electrospun polycaprolactone fiber mats. *Polym Adv Technol*, v. 7, n. 10, p. 1264-1273. 2016.
- TANHA NR, NOURI M, An experimental study on the coaxial electrospinning of silk fibroin/poly(vinyl alcohol)–salicylic acid core-shell nanofibers and process optimization using response surface methodology. *J. Ind. Text*, v. 48, n. 5, p. 884–903. 2018.
- ZHANG, Y *et al.* Preparation of electrospun nanofibrous polycaprolactone scaffolds using nontoxic ethylene carbonate and glacial acetic acid solvent system. *Appl. Polym. Sci.*, v. 137, n. 8, p. 48387, 2020.