



**UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS
FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA**

RENATO CARAJEESCOV NONATO

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SOLUÇÃO E PROCESSO NA MORFOLOGIA
DE NANOFIBRAS DE ZNO OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO E SUA APLICAÇÃO
EM NANOCOMPÓSITOS DE PLA POR IMPRESSÃO 3D**

CAMPINAS

2017



UNICAMP

UNIVERSIDADE ESTADUAL DE CAMPINAS

FACULDADE DE ENGENHARIA QUÍMICA

RENATO CARAJEESCOV NONATO

**ESTUDO DOS PARÂMETROS DE SOLUÇÃO E PROCESSO NA MORFOLOGIA
DE NANOFIBRAS DE ZNO OBTIDAS POR ELETROFIAÇÃO E SUA APLICAÇÃO
EM NANOCOMPÓSITOS DE PLA POR IMPRESSÃO 3D**

Orientadora: Profa. Dra. Ana Rita Morales

Tese de Doutorado apresentada à Faculdade de Engenharia Química da
Universidade Estadual de Campinas para a obtenção do título de Doutor em
Engenharia Química.

CAMPINAS

2017

Agência(s) de fomento e nº(s) de processo(s): CAPES, 33003017034P8

Ficha catalográfica
Universidade Estadual de Campinas
Biblioteca da Área de Engenharia e Arquitetura
Rose Meire da Silva - CRB 8/5974

N73e Nonato, Renato Carajelescov, 1987-
Estudo dos parâmetros de solução e processo na morfologia de nanofibras de ZnO obtidas por eletrospiação e sua aplicação em nanocompósitos de PLA por impressão 3D / Renato Carajelescov Nonato. – Campinas, SP : [s.n.], 2017.

Orientador: Ana Rita Morales.
Tese (doutorado) – Universidade Estadual de Campinas, Faculdade de Engenharia Química.

1. Poli (ácido-láctico). 2. Nanofibras cerâmicas. 3. Óxido de zinco. 4. Eletrospiação. 5. Nanocompósitos. I. Morales, Ana Rita, 1958-. II. Universidade Estadual de Campinas. Faculdade de Engenharia Química. III. Título.

Informações para Biblioteca Digital

Título em outro idioma: Study of solution and process parameters in the morphology of ZnO nanofibers made by electrospinning and its application in nanocomposites of PLA for 3D printing

Palavras-chave em inglês:

Poly (lactic acid)

Ceramic nanofibers

Zinc oxide

Electrospinning

Nanocomposites

Área de concentração: Engenharia Química

Titulação: Doutor em Engenharia Química

Banca examinadora:

Ana Rita Morales [Orientador]

Lucia Helena Innocentini Mei

Marcos Akira d'Ávila

Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Márcia Maria Favaro Ferrarezi

Data de defesa: 02-05-2017

FOLHA DE APROVAÇÃO

Tese de doutorado defendida por Renato Carajescov Nonato e aprovada em 02 de maio de 2017 pela banca examinadora constituída pelos doutores:

Prof. Dr. Ana Rita Morales

Prof. Dr. Lucia Helena Innocentini Mei

Prof. Dr. Marcos Akira d'Ávila

Prof. Dr. Elisabete Maria Saraiva Sanchez

Prof. Dr. Márcia Maria Favaro Ferrarezi

A ata de defesa com as respectivas assinaturas dos membros encontra-se no processo de vida acadêmico do aluno

Aos meus pais, por todo o
incentivo e compreensão de
meus momentos de ausência

AGRADECIMENTOS

À minha **família**, em especial minha mãe **Raviza Carajescov Nonato**, pelo amor incondicional e a paciência sem limites, e ao meu pai **Raimundo Cesio Nonato**, por ser o exemplo que sempre virei a seguir.

À minha orientadora **Ana Rita Morales** por toda a ajuda e oportunidade.

Aos professores **Baltus Cornelius Bonse** e **Lucia Helena Innocentini Mei** por todas as sugestões e por viabilizarem os equipamentos que tornaram esse trabalho possível.

À **Silvia Vaz Guerra Nista** pela ajuda com a eletrofição.

Ao **Emílio Cardoso** pela ajuda com a mufla.

À equipe do LRAC-FEQ.

À equipe do LACAM-FEQ.

Aos alunos de iniciação científica **Amanda de Freitas Mendes Vieira** e **Mateus Carneiro da Rocha** por toda a ajuda.

Aos meus colegas de laboratório.

À professora **Marta Cristina Teixeira Duarte**, à técnica **Camila Delarmelina** e à pesquisadora **Renata Maria Teixeira Duarte** do CPQBA, pela ajuda com os testes biológicos.

À **Claudenete Vieira Leal** do DEMM/Unicamp, pelos ensaios do DMA.

Ao professor **Carlos Emílio Levy** e **Flávio Andrade Oliveira** da Faculdade de Ciências Médicas da Unicamp, pela ajuda com os testes biológicos.

À CAPES, pela bolsa de estudos que tornou esse trabalho possível.

RESUMO

O ZnO é um material bactericida e particularmente interessante para compósitos na área de embalagens e na área médica, dentre outros. Um novo campo de interesse na área de nanocompósitos é o de obtenção de nanofibras cerâmicas por eletrofiação, o que despertou a possibilidade de se obter um compósito de PLA modificado com o ZnO na forma de nanofibras. Esse trabalho apresenta um estudo abrangente, desde as condições para a obtenção das nanofibras de ZnO a partir do Acetato de Zinco (ZnAc), até a preparação e caracterização do nanocompósito com PLA. Primeiramente, avaliou-se a influência dos parâmetros de solução e de processo na eletrofiação de uma solução de PVA (que foi usado como veículo para a formação das nanofibras na eletrofiação) e Acetato de Zinco na morfologia das fibras. O ZnAc foi utilizado como precursor do ZnO, cuja conversão deu-se no processo de calcinação das fibras de PVA com ZnAc. O estudo foi feito com o apoio de ferramentas estatísticas. A obtenção de nanofibras de ZnO com morfologia adequada foi possível em condições específicas e, posteriormente, as fibras de ZnO foram adicionadas ao PLA na proporção de 1% em massa. Os corpos de prova foram feitos por meio da modelagem por deposição líquida, um processo de impressão 3D que utiliza o polímero em solução. Análises de DSC e DRX mostraram um aumento na cristalinidade do PLA no compósito comparativamente com o PLA puro. Pelo TGA foi observada redução da estabilidade térmica do compósito quando comparado ao PLA puro. Análises DMA mostraram um aumento do módulo E' a temperaturas superiores a 30 °C. Foram feitas isotermas no DMA visando simular um teste em fadiga para a temperatura do corpo humano (36,5 °C). Neste teste o PLA fraturou após 1800 ciclos aproximadamente, enquanto o compósito não rompeu durante os 3600 ciclos do ensaio. A característica bactericida foi avaliada para as nanofibras de ZnO por meio de MIC, de modo a determinar a concentração mínima inibitória para os microrganismos *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella* e *Candida*. A técnica de plaqueamento foi usada para avaliar os efeitos antimicrobianos do compósito. Uma quantificação da redução de unidades formadoras de colônia de uma amostra de *E. Coli* foi feita mostrando uma redução de 10 vezes para o compósito quando comparado ao PLA puro. Os resultados mostraram que nanocompósitos de PLA modificados com ZnO na forma de nanofibras têm potencial para aplicação tanto na área médica quanto na área de embalagens.

Palavras chave: PLA; nanofibras cerâmicas; ZnO; eletrofiação, nanocompósitos

ABSTRACT

ZnO is a bactericidal material, so this characteristic becomes particularly interesting because the areas of application of PLA include the packaging and the medical area. A new field of interest is to obtain ceramic nanofibers by electrospinning, which made the possibility to create composites of PLA modified with ZnO in the form of nanofibres. Therefore, this work presents a comprehensive study about the conditions for obtaining the ZnO nanofibers to the preparation and characterization of the nanocomposite with PLA. First, the influence of solution and process parameters in fiber morphology of the electrospinning of a solution of PVA (which was used as a vehicle to the formation of nanofibers in the electrospinning) and Zinc Acetate (ZnAc) was evaluated. The ZnAc was used as a precursor of ZnO, whose conversion occurred in the process of calcination of PVA fibers with ZnAc. The study was done with the support of statistical tools. It was observed that the nanofibers with adequate morphology were obtained under specific conditions that were adopted to produce enough material for preparation of the nanocomposite. The nanocomposite samples of PLA with 1% of ZnO were made by liquid deposition modeling, a 3D printing process that uses the polymer in solution. The samples were later characterized. DSC and XRD analyzes showed an increase in the overall crystallinity of the PLA in the composite. TGA analyzes showed a reduction of the thermal stability of the composite when compared to the pure PLA. DMA analyzes showed variations in the modulus E'. Isotherm curves were made in the DMA to simulate a fatigue test at human body temperature (36.5 °C). In this test the PLA fractured after approximately 1800 cycles, while the composite did not break during the test that takes 3600 cycles. The bactericidal characteristic was evaluated for ZnO nanofibers by MIC in order to determine the minimum inhibitory concentration for the *S. aureus*, *E. coli*, *Salmonella* and *Candida* microorganisms. The plating technique was used to evaluate the antimicrobial effects of the composite. A measure of the reduction of colony forming units for *E. coli* was done showing a 10 times reduction to the composite as compared to the pure PLA. The results show that nanocomposites of PLA with ZnO have potential applications in medical field and packing field.

Keywords: PLA; ceramic nanofibers, ZnO; electrospinning, nanocomposites

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Representação do jato eletrofiado	22
Figura 2 – Equipamento de eletrofição	24
Figura 3 – Estrutura do poli(vinil álcool)	28
Figura 4 – Estruturas cristalinas do ZnO, as esferas em cinza representam o Zinco e em preto o Oxigênio	31
Figura 5 – Modelo da Estrutura de ZnO mostrando as superfícies polares $\pm (0001)$	32
Figura 6 – Reação da obtenção do Óxido de Zinco a partir do Acetato de Zinco.....	33
Figura 7 – Degradação hidrolítica do PLA.....	37
Figura 8 – Razão entre a área superficial/volume de uma partícula de um dado volume em função da razão de aspecto ($a = l/d$)	39
Figura 9 – Possíveis mecanismos de falha em compósitos	40
Figura 10 – Processo de impressão 3D com polímero em solução (a) Esquema do processo e (b) Exemplo do uso da impressora para fabricação de filme polimérico	45
Figura 11 – Etapas para a realização do trabalho	48
Figura 12 – Fluxograma da etapa I.....	49
Figura 13 – Fluxograma para etapa II.	55
Figura 14 – Fluxograma da etapa III	57
Figura 15 – Impressora 3D Arion 210S.....	59
Figura 16 – Respostas para condutividade das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto	67
Figura 17 – Respostas para a viscosidade das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto.....	68
Figura 18 – Respostas para a tensão superficial das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto	69
Figura 19 – Membranas a) antes da calcinação e b) depois da calcinação.....	71
Figura 20 – Imagens MEV das membranas após a eletrofição. a) P13/100-100/H ₂ O; b) P13/100-100/H ₂ O/Alc; c) P72/70-70/H ₂ O; d) P72/70-70/H ₂ O/Alc	72
Figura 21 – Imagens MEV para as membranas após a calcinação. a) P72/70-70/H ₂ O; b) P72/70-70/H ₂ O/Alc	72
Figura 22 – Difractogramas das amostras no estudo específico	73

Figura 23 – Respostas para a condutividade das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto.....	76
Figura 24 – Respostas para a viscosidade das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto.....	77
Figura 25 – Respostas para a tensão superficial das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto.....	78
Figura 26 – Imagens MEV das membranas após a eletrofição – Estudo específico – a) P72/65-75/H ₂ O; b) P72/65-100/H ₂ O; c) P72/75-75/H ₂ O; d) P72/75-100/H ₂ O	79
Figura 27 – Imagens MEV para as membranas após a calcinação – Estudo específico – a) P72/65-75/H ₂ O; b) P72/65-100/H ₂ O; c) P72/75-75/H ₂ O; d) P72/75-100/H ₂ O	80
Figura 28 – Difractogramas das amostras do estudo específico (a) antes e (b) após a calcinação	82
Figura 29 – Membranas após a eletrofição para a etapa II	83
Figura 30 – Imagens MEV do subgrupo 0. Composições: a) A ₀ (15cm/0,0388mL/min/22kV), b) B ₀ (15cm/0,0388mL/min/17kV), c) C ₀ (15cm/0,0194mL/min/22kV), d) D ₀ (15cm/0,0194mL/min/17kV), e) E ₀ (10cm/0,0388mL/min/22kV), f) F ₀ (10cm/0,0388mL/min/17kV), g) G ₀ (10cm/0,0194mL/min/22kV), h) H ₀ (10cm/0,0194mL/min/17kV).	85
Figura 31 – Imagens MEV do subgrupo 1 (calcinado por 6h a 500°C). Composições: a) A ₀ (15cm/0,0388mL/min/22kV), b) B ₀ (15cm/0,0388mL/min/17kV), c) C ₀ (15cm/0,0194mL/min/22kV), d) D ₀ (15cm/0,0194mL/min/17kV), e) E ₀ (10cm/0,0388mL/min/22kV), f) F ₀ (10cm/0,0388mL/min/17kV), g) G ₀ (10cm/0,0194mL/min/22kV), h) H ₀ (10cm/0,0194mL/min/17kV).....	86
Figura 32 – Respostas para o diâmetro das fibras antes da calcinação – (a) efeitos principais e (b) diagrama de Pareto.....	88
Figura 33 – Respostas para o diâmetro das fibras após a calcinação – (a) efeitos principais e (b) diagrama de Pareto.....	88
Figura 34 – Nanofibras após sonificação: (a) 5 minutos; (b) 30 minutos	91
Figura 35 – Filmes a) PLA puro e b) PLA/ZnO (1% m/m)	92
Figura 36 – Superfície de fratura (a) PLA; (b) PLA/ZnO; (c) PLA/ZnO com indicação de fibras na matriz (seta amarela); (d) PLA/ZnO com indicação de fibras na matriz (seta amarela) e fibras arrancadas (seta vermelha). Aumento de 1000X.....	93
Figura 37 – Superfícies dos corpos de prova feitas por AFM (a) PLA e (b) PLA/ZnO.....	94

Figura 38 – Curvas de TGA e DTG para a) PLA e b) PLA/ZnO.....	95
Figura 39 – Esquema da hidrólise catalisada pelo ZnO	96
Figura 40 – Curvas DSC para o 1º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO.....	98
Figura 41 – Curvas DSC para o Resfriamento do PLA e do PLA/ZnO	100
Figura 42 – Curvas DSC para o 2º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO.....	101
Figura 43 – Difrátogramas obtidos para o PLA e o nanocompósito PLA/ZnO	103
Figura 44 – Análise DMA (a) módulo E' para PLA e PLA/ZnO; (b) E'' para PLA e PLA/ZnO	104
Figura 45 – Isotermas a 36,5 °C para o PLA e PLA/ZnO	107
Figura 46 – Resultados para o MIC: (a) <i>S. Aureus</i> , (b) <i>E. Coli</i> , (c) <i>Salmonella</i> e (d) <i>Candida</i>	109
Figura 47 – Plaqueamento (a) PLA no <i>S. aureus</i> , (b) PLA/ZnO no <i>S. aureus</i> , (c) PLA na <i>E. coli</i> , (d) PLA/ZnO no <i>E. coli</i> , (e) PLA na <i>Salmonella</i> , (f) PLA/ZnO na <i>Salmonella</i> , (g) PLA na <i>Candida</i> e (h) PLA/ZnO na <i>Candida</i>	111

LISTA DE TABELAS

Tabela 1 – Polímeros usados na eletrofiação e suas aplicações	27
Tabela 2 – Precursores e solventes utilizados para confecção de nanofibras cerâmicas.....	30
Tabela 3 – Propriedades do PLA semi-cristalino	35
Tabela 4 – Composições das formulações da etapa I, estudo amplo.....	50
Tabela 5 – Composição das formulações da etapa I, estudo específico	51
Tabela 6 – Planejamento fatorial para os parâmetros de processo durante a eletrofiação ..	56
Tabela 7 – Planejamento fatorial para as condições de calcinação das membranas	56
Tabela 8 – Resultados etapa I.....	66
Tabela 9 – Diâmetro das fibras antes e depois da calcinação para o estudo amplo	74
Tabela 10 – Diâmetro das fibras antes e depois da calcinação para o estudo específico	81
Tabela 11 – Diâmetro das fibras antes e após a calcinação.....	87
Tabela 12 – Espessura dos filmes de PLA e PLA/ZnO.....	92
Tabela 13 – Rugosidade da superfície dos corpos de prova de PLA e PLA/ZnO.....	94
Tabela 14 – Dados do TGA.....	96
Tabela 15 – Valores obtidos no DSC para o 1º Aquecimento e o Resfriamento	97
Tabela 16 – Valores obtidos no DSC para o 2º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO	101
Tabela 17 – Número de ciclos para ruptura das amostras de PLA e PLA/ZnO	107
Tabela 18 – Valores obtidos no DSC para o 1º Aquecimento do PLA/ZnO antes e após a isoterma	108
Tabela 19 – Concentrações inibitórias para a solução de ZnO.....	109
Tabela 20 – Quantidade de unidades formadoras de colônia para a <i>E. coli</i>	112

LISTA DE ABREVIACES

AFM – Microscopia de Força Atômica

Alc – lcool

MIC – Concentração Mínima Inibitória

DMA – Análise Dinâmico Mecânica

DRX – Difro de Raios X

DSC – Calorimetria Explortria Diferencial

H₂O – gua

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

P13 – PLA com massa molar de 13000 a 23000g/mol

P72 – PLA com massa molar de 72000g/mol

ZnAc – Acetato de Zinco

PLA – Poli(cido ltico)

ZnO – xido de Zinco

SUMÁRIO

1. INTRODUÇÃO.....	18
2. OBJETIVOS.....	21
3. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	22
3.1. Eletrofiação.....	22
3.1.1. Teoria.....	22
3.1.2. Aparato Experimental.....	23
3.1.3. Fatores que influenciam a eletrofiação	24
3.1.4. Parâmetros da solução: Viscosidade, tensão superficial e condutividade	24
3.1.5. Parâmetros de Processo: Voltagem, distância do coletor, vazão da solução e efeito do coletor	25
3.1.6. Parâmetros de ambiente: Umidade e pressão	26
3.1.7. Polímeros usados na eletrofiação	27
3.1.8. Poli(vinil álcool) (PVA)	28
3.2. Nanofibras cerâmicas	29
3.3. Óxido de Zinco (ZnO)	31
3.3.1. Métodos de obtenção do ZnO.....	33
3.4. Poli(ácido láctico) (PLA).....	34
3.4.1. Degradação do PLA.....	36
3.5. Compósitos	37
3.5.1. Aspectos gerais da matriz termoplástica	37
3.5.2. Tipos de agentes de reforço	38
3.5.3. Fratura em compósitos	39
3.5.4. Resistência à fadiga	40
3.6. Nanocompósitos de PLA	43
3.7. Manufatura aditiva (Impressão 3D).....	44

3.7.1.	Modelagem por deposição líquida.....	44
3.8.	Atividade antimicrobiana	46
4.	MATERIAIS E MÉTODOS.....	48
4.1.	Materiais	48
4.2.	Métodos	48
4.2.1.	Etapa I – Parâmetros de solução.....	49
4.2.1.1.	Preparo das soluções	50
4.2.1.2.	Condutividade elétrica.....	51
4.2.1.3.	Viscosidade	52
4.2.1.4.	Tensão superficial	52
4.2.1.5.	Eletrofiação e calcinação.....	53
4.2.1.6.	Microscopia eletrônica de varredura (MEV)	53
4.2.1.7.	Difração de raios X (DRX)	54
4.2.2.	Etapa II – Parâmetros de processo.....	54
4.2.3.	Etapa III – Fabricação do compósito de PLA e avaliação de propriedades	57
4.2.3.1.	Ultrassom	58
4.2.3.2.	Impressão 3D.....	59
4.2.3.3.	Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV).....	59
4.2.3.4.	Microscopia de Força Atômica (AFM).....	60
4.2.3.5.	Termogravimetria (TGA).....	60
4.2.3.6.	Calorimetria exploratória diferencial (DSC).....	61
4.2.3.7.	Difração de Raios X	61
4.2.3.8.	Análise dinâmico mecânica (DMA).....	62
4.2.3.8.1.	Resistência à solicitação cíclica	62
4.2.3.9.	Crescimento Bacteriano	63
4.2.3.9.1.	Método da Microdiluição (MIC)	63
4.2.3.9.2.	Plaqueamento.....	64

4.2.3.9.3. Quantificação de atividade inibitória	65
5. RESULTADOS	66
5.1. Etapa I – Parâmetros de solução	66
5.1.1. Estudo amplo	67
5.1.1.1. Eletrofiação e calcinação	70
5.1.1.2. Difração de Raios-X	73
5.1.1.3. Diâmetro das nanofibras	74
5.1.2. Estudo específico	75
5.1.2.1. Eletrofiação e calcinação	78
5.1.2.2. Difração de Raios-X	81
5.2. Etapa II – Parâmetros de processo	83
5.2.1. Efeito da distância do coletor	89
5.2.2. Efeitos da vazão	89
5.2.3. Efeitos da voltagem	90
5.2.1. Etapa III – Fabricação do compósito de PLA e avaliação de propriedades	90
5.2.2. Morfologia dos corpos de prova	92
5.2.3. Termogravimetria (TGA)	95
5.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	97
5.2.4.1. 1º Aquecimento e Resfriamento	97
5.2.4.2. 2º Aquecimento	100
5.2.5. Difração de Raios X (DRX)	102
5.2.6. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)	104
5.2.7. Resistência a solicitação cíclica	106
5.2.8. Atividade antimicrobiana	108
5.2.8.1. MIC	108
5.2.8.2. Plaqueamento	110
5.2.8.3. Quantificação de atividade inibitória	112

6. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS.....	114
7. CONCLUSÃO.....	116
8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS	117
9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	118
APÊNDICE A	159
APÊNDICE B.....	161
APÊNDICE C.....	165
APÊNDICE D	166
ANEXO I.....	178

1. INTRODUÇÃO

Mais de 140 milhões de toneladas por ano de polímeros a base de petróleo são produzidos mundialmente e descartados inadequadamente no ecossistema (SHAH *et al.*, 2008). Esses polímeros são, em sua maioria, resistentes a ataques de bactérias, o que os leva a permanecerem por um longo tempo na natureza (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010). Por causa disso, e também por serem oriundos de fontes não renováveis, pesquisas foram feitas na busca por materiais mais ecologicamente amigáveis, surgindo assim a classe de biopolímeros (OKADA, 2002), dos quais destacam-se os poliésteres devido ao seu potencial de hidrólise de sua ligação éster (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010).

Dentre os biopolímeros surge o poli(ácido láctico) (PLA) como uma alternativa aos derivados petroquímicos, já que seus monômeros podem ser produzidos de forma renovável pela fermentação microbiana (JOHN *et al.*, 2006). Os usos do PLA são muito amplos, variando desde a área de embalagens, passando pela área têxtil, agricultura, eletrônicos e aparelhos domésticos (PRADELLA, 2006). O PLA também tem sido estudado na medicina devido à sua biocompatibilidade, possibilitando sua utilização na engenharia de tecidos de forma geral (ZHOU *et al.*, 2011; LOPES *et al.*, 2012). Seus usos incluem o campo de tratamento de ferimentos cutâneos (SANTORO *et al.*, 2016); parafusos para implantes (JOUANNIN *et al.*, 2014), liberação controlada de medicamentos (AURAS *et al.*, 2010), *scaffolds* (HU *et al.*, 2014; KAO *et al.*, 2015; SANTORO *et al.*, 2016). A área de implantes ósseos assume um caráter de especial importância, pois já existem há algumas décadas estudos indicando a possibilidade de substituição dos implantes metálicos por polímeros biocompatíveis, dentre eles o PLA (MANNINEN *et al.*, 1992; LI *et al.*, 2015; NARAYANAN *et al.*, 2016; FINOTTI *et al.*, 2017).

Devido às boas características e vasto campo de aplicação do PLA, blendas, copolímeros e compósitos de PLA com os mais diversos componentes vêm sendo estudados (NAMPOOTHIRI *et al.*, 2010; LU *et al.*, 2014; YU *et al.*, 2014; DU *et al.*, 2014; PORRAS *et al.*, 2016). No campo dos compósitos, há uma maior atenção voltada a eles desde a confecção dos nanotubos de carbono (IJIMA, 1991) que abriu caminho para o desenvolvimento de compósitos com reforços em nanoescala. Esses nanomateriais usados em reforços podem ser estruturas unidimensionais (1D), bidimensionais (2D), ou tridimensionais (3D), que devido a

seu tamanho e forma possuem diferentes propriedades quando comparados aos macromateriais (CORRADI *et al.*, 2006; LIU *et al.*, 2007).

Há diversos campos de aplicação para nanomateriais, como condutores, sensores de gás, materiais fotoluminescentes, nanocompósitos, etc. (LIU e KUMAR, 2014; THAKUR e KESSLER, 2015; BET-MOUSHOUL *et al.*, 2016). Para os óxidos metálicos, o que inclui o Óxido de Zinco (ZnO), tem havido um grande interesse por causa de suas várias aplicações em dispositivos ópticos, eletrônicos, eletroquímicos e na área da saúde (CHENG e SAMULSKI, 2004; JIA e GAO, 2006; LI *et al.*, 1996). O destaque do ZnO nesse campo deu-se por causa de suas características físicas e químicas únicas, com uma alta estabilidade térmica, fotoestabilidade (LOU, 1991; SEGETS *et al.*, 2009), rigidez, propriedades piezoelétricas, propriedades bactericidas (LEE, 2009), capacidade de absorção de elementos químicos (DING *et al.*, 2009), baixa toxicidade, biocompatibilidade e biodegradabilidade (ÖZGUR *et al.*, 2005; BHATTACHARYYA e GEDANKEN, 2007; LUDI e NIEDERBERGER, 2013); tornando-o um dos materiais cerâmicos mais versáteis (KOLODZIEJCZAK-RADZIMSKA e JESIONOWSKI, 2014).

Embora já seja produzido em larga escala na forma de partículas ou nanopartículas, o ZnO, bem como outros materiais cerâmicos, passou a ser produzido na forma de nanofibras pela técnica de eletrofiação, o que lhe confere vantagens em relação aos formatos particulados por causa de sua grande área interfacial (LI e XIA, 2003). O ZnO na forma de nanofibras é estudado principalmente para sensores, devido sua grande capacidade de detectar traços de concentrações (DING *et al.*, 2009), entretanto ainda não foram vistos estudos de ZnO na forma de nanofibras aplicadas como reforço em polímeros.

Com isso atingimos o estágio atual, onde nanocompósitos de PLA com ZnO começam a atrair a atenção nos diversos campos de aplicação do PLA. Devido à capacidade do ZnO catalisar a hidrólise do PLA (BUSSIÈRE *et al.*, 2013; QU *et al.*, 2014) há uma potencial aplicação no campo de embalagens. Em contrapartida, o ZnO possui efeitos antimicrobianos muito úteis em aplicações médicas (LEE, 2009).

Há poucos trabalhos de nanocompósitos de PLA com ZnO. Em todos eles foram observados modificações mecânicas, térmicas e/ou na cristalinidade do material final, além de propriedades antimicrobianas induzidas pela presença do ZnO. No entanto esses trabalhos usaram o ZnO na forma de pó (JAYARAMUDU *et al.*, 2014) ou nanocarga (MURARIU *et al.*, 2011; PANTANI *et al.*, 2013), não sendo encontrados registros para nanofibras de ZnO. A mudança na morfologia do reforço, de um formato de particulado para um formato fibroso,

pode gerar mudanças nas propriedades finais do material, já que a maior razão de aspecto das fibras é mais eficiente durante uma solicitação mecânica, por exemplo.

Nesse contexto insere-se esse trabalho, que visou à obtenção de nanofibras de ZnO obtidas por eletrofiação e posterior preparação de um nanocompósito de PLA com as nanofibras de ZnO obtidas, utilizando-se a técnica de impressão 3D de modelagem por deposição líquida para conformação dos corpos de prova. Essa técnica foi escolhida por causa de sua praticidade na moldagem de filmes no formato e espessura desejada, além de permitir o uso de pequenas quantidades de material para a confecção dos corpos de prova.

Embora os campos de aplicação para o compósito proposto neste trabalho sejam amplos, buscou-se a hipótese de uma aplicação na área médica, por isso o nanocompósito foi caracterizado quanto às suas propriedades mecânicas e térmicas, além da medição de propriedades antimicrobianas. Dentre as propriedades estudadas está a resistência à fadiga, uma propriedade ainda pouco explorada em polímeros quando comparada com propriedades como tração, flexão e impacto.

2. OBJETIVOS

O objetivo desse trabalho foi a realização de um estudo amplo da fabricação de nanofibras de ZnO por meio de eletrospinning e posterior confecção de nanocompósitos de PLA com potencial aplicação na área médica.

Para alcançar o objetivo proposto as seguintes etapas foram desenvolvidas:

- Estudo da influência das condições de processo na obtenção de nanofibras cerâmicas de ZnO;
- Caracterização das nanofibras de ZnO;
- Confecção de compósitos com matriz de PLA e nanofibras de ZnO por impressão 3D;
- Caracterização das propriedades mecânicas, térmicas e antimicrobianas do compósito.

3. FUNDAMENTOS E REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

3.1. Eletrofiação

3.1.1. Teoria

A eletrofiação (*electrospinning*) é conhecida desde os anos 40, porém sua aplicação só começou a aumentar nos anos 90 (UYAR *et al.*, 2009). A técnica de eletrofiação usa forças eletrostáticas para a produção de nanofibras a partir de soluções poliméricas. O processo de eletrofiação consiste na preparação de uma solução polimérica que é colocada em uma seringa. O êmbolo dessa seringa é então impulsionado por uma bomba que faz a solução de seu interior sair com vazão constante. Um coletor metálico é colocado à frente da seringa e uma diferença de potencial é aplicada na ponta da agulha e no coletor, de modo que a solução seja atraída para o coletor. O solvente é evaporado durante essa etapa permitindo a deposição do polímero no coletor (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

Aplicar um potencial elétrico em uma gota de um líquido condutor faz com que ela, em determinado momento, seja estirada até um ponto em que assumirá um formato cônico, fenômeno conhecido como Cone de Taylor (HOHMAN *et al.*, 2001; YARIN *et al.*, 2006). Estudos propuseram a divisão do jato eletrofiado em cinco regiões: eixo longitudinal da trajetória, cone de Taylor, zona de transição, segmento linear e região de espalhamento, como apresenta na Figura 1 (RENEKER e YARIN, 2008).

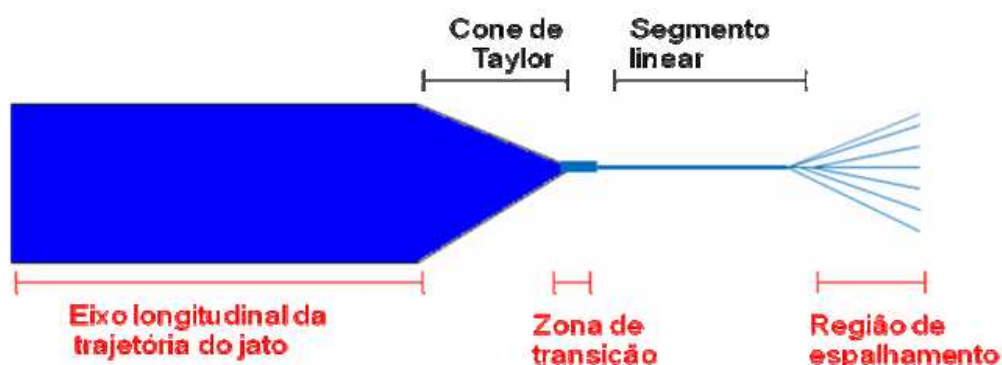


Figura 1 – Representação do jato eletrofiado (COSTA, 2011)

Nas soluções poliméricas, um estiramento significativo ocorre no início da zona de transição entre o cone de Taylor e o segmento linear. Como resultado desse estiramento, o

diâmetro inicial do jato é reduzido a um diâmetro ainda menor no início da região do segmento linear (FENG, 2002; FENG, 2003). Medidas experimentais estimam que a taxa de cisalhamento nessa região seja de 100 a 1000 s⁻¹, o que afeta consideravelmente o diâmetro do jato (HAN *et al.*, 2007; HAN *et al.*, 2008).

Há evidências de que a relaxação das cadeias poliméricas afeta o estiramento na região de segmento linear, onde o fluxo elongacional é controlado pelos efeitos da tensão elétrica e da tensão de estiramento. Foi proposto que a tensão longitudinal é atenuada ao longo do jato (RENEKER e YARIN, 2008), com isso a estabilidade do jato é mantida a distâncias de 2 a 4 cm do cone de Taylor, por causa das altas tensões a que o jato é submetido (SHIN *et al.*, 2001; RENEKER e YARIN, 2008). Conforme a distância vai se tornando maior, as tensões causadas pelas forças elétricas causam a instabilidade no jato, levando à região de espalhamento (SHIN *et al.*, 2001; HAN *et al.*, 2008).

3.1.2. Aparato Experimental

Os acessórios básicos para eletrofiação incluem (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005): Um tubo capilar (seringa ou pipeta) com uma agulha, uma fonte de alta voltagem e um coletor de metal.

O processo se baseia em dois eletrodos conectados a uma fonte de alta voltagem, como no esquema da Figura 2. Um deles é conectado à agulha e o outro fixado em um coletor de metal (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). A agulha e o coletor são separados por uma pequena distância e, durante o processo, a solução escoava pela agulha. A princípio, como resultado da tensão superficial, uma gota da solução pende da ponta da agulha, com uma carga diferente de zero devido à ação do campo elétrico. Por sua vez, cargas de repulsão na superfície da placa coletora causam uma força oposta à da tensão superficial. Com o aumento do campo elétrico, as forças eletrostáticas superam a tensão superficial, originando a ejeção do fluido numa forma cônica (cone de Taylor). Entre a saída da seringa e a deposição no coletor, o solvente evapora e fibras secas são depositadas (SCHIFFMAN *et al.*, 2008). A fibra coletada normalmente se apresenta na forma de uma fina manta (WANNATONG *et al.*, 2004).

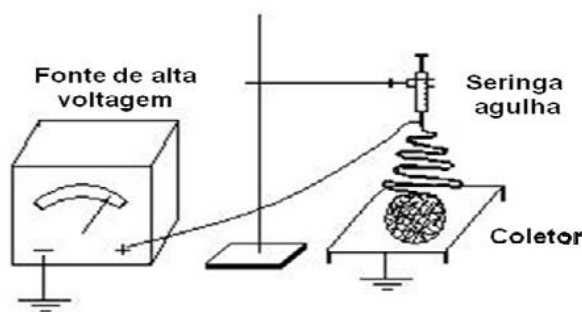


Figura 2 –Equipamento de eletrofição (adaptado de RAMAKRISHNA *et al.*, 2005)

Embora o princípio de funcionamento seja simples, a eletrofição é um processo complexo pelo grande número de parâmetros que influenciam formato, diâmetro e dimensões da fibra (GENSHEIMER *et al.*, 2007).

3.1.3. Fatores que influenciam a eletrofição

Diversos parâmetros influenciam o processo de eletrofição, afetando a característica final das fibras formadas. Alguns deles são: propriedades da solução (viscosidade, condutividade elétrica e tensão de superfície), condições de processo (voltagem, distância do coletor, vazão da solução e efeito do coletor) e parâmetros ambientais (umidade e pressão) (HUANG *et al.*, 2003; LI e XIA, 2004). Algumas características são desejáveis para as fibras produzidas por eletrofição, como diâmetros com valores estáveis e controláveis, superfície da fibra livre de defeitos ou com defeitos controláveis e fibras contínuas (NISTA, 2012).

3.1.4. Parâmetros da solução: Viscosidade, tensão superficial e condutividade

Parâmetros como viscosidade, condutividade e tensão superficial, influenciam no diâmetro das fibras e em sua morfologia. Tais parâmetros estão relacionados com as propriedades físico-químicas dos polímeros, dos solventes e das interações polímero-solvente (LI e XIA, 2004).

A viscosidade da solução é de fundamental importância na eletrofição e pode ser controlada pela concentração de polímero (LI e XIA, 2004; GUERRINI *et al.*, 2009). Para a obtenção de nanofibras é necessário que a solução tenha uma viscosidade mínima (YARIN, 2001), aumentando essa concentração a tendência é que ocorra um aumento no diâmetro das fibras. No caso da concentração ser muito baixa, há uma instabilidade na extremidade do jato,

causado pelo baixo emaranhamento das cadeias poliméricas. Pode ocorrer também espalhamento eletrostático ao invés da eletrofiação, nesse caso partículas esféricas ou nanofibras com imperfeições (contas) são obtidas (MCKEE *et al.*, 2004). Entretanto, para viscosidades muito altas o solvente pode evaporar na ponta da agulha antes da eletrofiação ser iniciada, de modo que o polímero se solidificará ali, impedindo o processo (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

A tensão superficial se relaciona diretamente com a formação do cone de Taylor. A partir de uma determinada voltagem, as forças eletrostáticas superam a tensão superficial da gota formada na ponta da agulha. Essa voltagem é chamada de voltagem crítica e a partir dela inicia-se a eletrofiação (LI e XIA, 2004). Caso a tensão superficial da solução seja muito alta, há uma tendência da solução tomar uma forma de gota, nesse caso ocorrerá o fenômeno de espalhamento eletrostático ou fibras com imperfeições (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Em outro extremo, a diminuição da tensão superficial da solução favorece a formação de fibras sem imperfeições, embora tensões muito baixas também possam inviabilizar a formação de fibras (FONG *et al.*, 1999).

A condutividade da solução também influencia na morfologia das fibras (LI e XIA, 2004; JACOBS *et al.*, 2010). De maneira geral, a adição de um sal no meio faz sua condutividade elétrica aumentar. Ao aplicar-se um campo elétrico externo, há a orientação dessas cargas permitindo um maior alongamento da gota, o que resulta numa diminuição do diâmetro das fibras. A adição de um sal à solução também permite a produção de fibras mais uniformes na eletrofiação (KIM *et al.*, 2005; JACOBS *et al.*, 2010).

3.1.5. Parâmetros de Processo: Voltagem, distância do coletor, vazão da solução e efeito do coletor

A alta voltagem induzirá a carga necessária na solução iniciando o processo de eletrofiação, o que torna a voltagem um parâmetro de extrema importância. Em geral voltagens superiores a 6 kV já são suficientes para superar a tensão superficial da gota e formar o cone de Taylor (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). A alta voltagem irá esticar a solução, esse efeito gerará redução do diâmetro da fibra e a uma evaporação mais rápida do solvente, contudo ela também pode levar à formação de imperfeições pela maior instabilidade do jato. O campo elétrico formado pode interferir também na ordenação das moléculas, de

modo a induzir uma maior cristalinidade em polímeros cristalizáveis (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

A distância entre a agulha e o coletor também pode gerar interferência. Se o tempo de percurso for muito curto as fibras poderão não secar, depositando-se ainda úmidas sobre o coletor e fundindo-se umas às outras. Uma distância curta também irá gerar o aumento do campo elétrico, podendo formar imperfeições. Se a distância for muito grande a voltagem pode não ser suficiente para a formação do cone de Taylor. Desse modo é preciso haver um balanço de parâmetros (LI e XIA, 2004).

A vazão determina a quantidade de solução a ser eletrofiada. Há uma vazão correta para cada voltagem de modo a manter o cone de Taylor estável. Caso se aumente a vazão haverá um aumento na formação de fibras, porém pode haver a formação de imperfeições. Normalmente baixas vazões são desejadas para haver tempo do solvente evaporar por completo (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Um aumento muito grande na vazão pode levar à instabilidade do jato e, portanto, a formação de imperfeições (ZHANG *et al.*, 2005).

O coletor também é importante e deve ser feito de um material condutor eletricamente aterrado. Caso um coletor não condutor seja usado as cargas acabam acumulando, o que gera pouca deposição de fibras sobre ele (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

3.1.6. Parâmetros de ambiente: Umidade e pressão

A umidade pode influenciar a eletrofição, principalmente para polímeros hidrofóbicos. A alta umidade pode gerar condensação na superfície da fibra, causando poros ou mesmo a formação de estruturas não uniformes. Isso ocorre, pois, o vapor d'água se condensa na superfície do jato e os poros são então formados quando essa água evapora (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). Já para polímeros hidrofílicos, a alta umidade dificulta a evaporação do solvente, podendo acabar por coalescer as fibras (NISTA *et al.*, 2012).

A pressão ambiente também pode causar influência na eletrofição. A redução da pressão causa uma maior instabilidade do jato inicial, visto que a solução tenderá a fluir para fora da agulha, o que impossibilitará a eletrofição por causa da descarga das cargas elétricas (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

Embora os parâmetros de ambiente sejam importantes, eles só causam efeitos significativos na morfologia e diâmetro das nanofibras quando há uma grande variação dos mesmos. Para variações inferiores a 20°C e 10% de umidade, em sistemas como PVP ou

mesmo PS, não foram observadas grandes mudanças morfológicas (DE VRIEZE *et al.*, 2009; FASHANDI e KARIMI, 2012).

3.1.7. Polímeros usados na eletrofição

Muitos são os polímeros usados na eletrofição. Na Tabela 1 são apresentados os principais, bem como suas aplicações.

Tabela 1 – Polímeros usados na eletrofição e suas aplicações

Polímero	Aplicações	Referência
Poli (vinil álcool) (PVA)	Curativos, sistemas de liberação controlada de fármacos, revestimento de órgãos	JIA <i>et al.</i> , 2007
Poli (vinil pirrolidona) (PVP)	Sistemas de liberação de fármacos	YU <i>et al.</i> , 2009
Poliuretano (PU)	Curativos para cicatrização de feridas	KHIL <i>et al.</i> , 2003
Poliestireno (PS)	Engenharia de tecidos da pele	SUN <i>et al.</i> , 2005
Quitosana	Liberação controlada de drogas, curativos para feridas	DUAN <i>et al.</i> , 2004
Colágeno	Engenharia de tecidos e cosméticos	MATTHEWS <i>et al.</i> , 2002
Colágeno/quitosana	Biomateriais	CHEN <i>et al.</i> , 2007
Poli(glicolídeo) (PGA)	Engenharia de tecidos	BOLAND <i>et al.</i> , 2004
Poli (lático-co-glicólico) (PLGA)	Aplicações biomédicas, componentes de curativos para feridas	ZONG <i>et al.</i> , 2003
Fibrinogênio	Curativos para feridas	WNEK <i>et al.</i> , 2003
Acetato de celulose	Membranas absorptivas, filtros	ZHANG <i>et al.</i> , 2008
Poli (ϵ -caprolactona) (PCL)	Regeneração de tecidos ósseos	YOSHIMOTO <i>et al.</i> , 2003
Poli (etileno-co-vinil álcool) (PEVA)	Engenharia de tecidos não-ósseos	KENAWY <i>et al.</i> , 2003
Celulose	Membranas semipermeáveis, filtração	MA <i>et al.</i> , 2005
Poli (fluoreto de vinilideno)	Engenharia de tecidos neurais	JINWEI <i>et al.</i> , 2010
Poli (etileno glicol) (PEG ou PEO)	Liberação controlada de fármacos, curativos para feridas	DUAN <i>et al.</i> , 2004

Para o caso de nanofibras cerâmicas feitas por eletrospinação, a função dos polímeros é apenas servir de suporte para o precursor cerâmico. Desse modo os polímeros precisam apresentar um baixo custo, serem fáceis de solubilizar, serem solúveis no mesmo solvente que o precursor e serem preferencialmente não tóxicos (DEMERLIS E SCHONEKER, 2002). Um dos polímeros mais usados para confecção de nanofibras de ZnO é o PVA (YANG *et al.*, 2004), pois ele apresenta todas as características descritas acima.

3.1.8. Poli(vinil álcool) (PVA)

O Poli(vinil álcool) (PVA) é um polímero sintetizado pela polimerização do acetato de vinila em poli(vinil acetato) com posterior hidrólise. A estrutura química do PVA encontra-se na Figura 3. O grau de hidrólise aumenta a solubilidade do PVA em água e em outros solventes altamente polares. Além do grau de hidrólise, a solubilidade do PVA em água depende fortemente do grau de polimerização e da temperatura da solução.

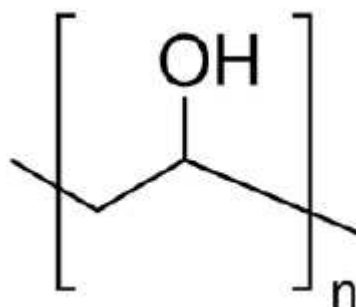


Figura 3 – Estrutura do poli(vinil álcool)

Soluções aquosas de PVA têm sido usadas em várias aplicações farmacêuticas (JIA *et al.*, 2007) por serem atóxicas, não-carcinogênicas, biodegradáveis e transparentes. O PVA também mostra um caráter elástico com alto grau de intumescimento em água ou em fluidos biológicos. Dessa forma, o PVA pode ser usado para simular tecidos naturais, como músculos (YAN *et al.*, 2013), e como carregadores de substâncias no organismo humano.

Hidrogéis de PVA têm sido amplamente usados na indústria para a fabricação de lentes de contato, de revestimentos de órgãos artificiais e no encapsulamento e liberação controlada de fármacos. O PVA também é amplamente utilizado na indústria de medicamentos tópicos como estabilizantes em emulsões e em formulações de medicamentos orais (ZAMANI *et al.*, 2013). Também é usado como micro/nanofibras para diversas

aplicações farmacológicas e em biotecnologia (SUKYTE *et al.*, 2012). Outras aplicações incluem a produção de células combustíveis (MOLLA *et al.*, 2011), de materiais eletrônicos (FU *et al.*, 2010), de dispositivos catalíticos (FANG *et al.*, 2011), de detectores de radiação (CHOA *et al.*, 2012), em tecnologias e aplicações de filtração (BARHATE *et al.*, 2007), no desenvolvimento de dispositivos com ação antimicrobiana (PARK *et al.*, 2010) e de sistemas de encapsulamento (YANG *et al.*, 2007). Na última década passou-se a utilizá-lo também como veículo para carregamento de precursores para posterior confecção de nanofibras cerâmicas (PARK *et al.*, 2010).

3.2. Nanofibras cerâmicas

Materiais cerâmicos são, tipicamente, rígidos, inertes e amplamente conhecidos por suas excelentes propriedades mecânicas, térmicas e alta resistência à corrosão. Essas características os tornam úteis em diversas aplicações, desde a fabricação de componentes eletrônicos até como meios de liberação de medicamentos. Materiais cerâmicos nanoestruturados são ainda mais atrativos devido à maior área interfacial dos mesmos (RAMASESHAN *et al.*, 2007). Vários métodos foram desenvolvidos para a produção de materiais cerâmicos na forma de nanoestruturas, como o sol-gel (KATO *et al.*, 2012), a pirólise (TAKAMURA *et al.*, 1999) e a eletrofição (LI e XIA, 2003).

Por ser versátil, a eletrofição tem sido muito usada para a preparação de nanofibras poliméricas, de modo a produzir fibras em escala industrial com diâmetro, composição e morfologia controlados. Porém, a partir de 2002, conseguiu-se adaptar a eletrofição para produção de nanofibras cerâmicas, sendo que hoje em dia, mais de cem tipos de nanofibras já foram produzidas (LI e XIA, 2003). Essas nanofibras podem ser sólidas, porosas ou segmentadas, e possuem características únicas devido à sua grande área interfacial (LI e XIA, 2003). Membranas eletrofiadas são usadas para diversos fins, incluindo filtração e separação, como substrato para catálise, sensores e eletrodos para conversão de energia ou dispositivos de armazenamento (DING *et al.*, 2009; KIM *et al.*, 2007).

Há uma vasta gama de aplicações para nanofibras cerâmicas. Sua alta porosidade e superfície de contato tornam-nas ideais para aplicações em membranas para filtração (JIN *et al.*, 2006). É reportado que estruturas de K_xMnO_2/TiO_2 podem filtrar substâncias como o vermelho Congo, que são normalmente solubilizados em solventes orgânicos (DAI *et al.*,

2010). Song *et al.* (2008) demonstraram que nanofibras de carbono podem remover SO₂ de uma corrente gasosa de maneira efetiva.

Estudos também reportam o uso de nanofibras em aplicações no campo de energia alternativa, já que mesmo formas de energia limpas, como hidroelétricas, acabam gerando impactos ambientais (FIGUEIREDO *et al.*, 2011). Na última década, os mais promissores equipamentos de conversão ou estoque de energia são baseados em células fotovoltaicas, baterias de lítio e células combustíveis. As características das nanofibras cerâmicas têm sido exploradas como uma nova classe para a fabricação desses dispositivos (LU, *et al.*, 2009). Song *et al.* (2005) utilizaram nanofibras porosas de TiO₂ em células solares obtendo uma geração de corrente 90% superior as mesmas células sem nanofibras, resultados semelhantes foram encontrados por Onozuka *et al.* (2006) para nanofibras de ZnO. Nanoestruturas de ZnO têm atraído interesse também no campo de dispositivos óptico-eletrônicos em nanoescala (GUPTA, 1990; MALAC, 2007).

Materiais semicondutores como WO₃ e ZnO são conhecidos pela capacidade de detectar traços de concentrações na ordem de partes por milhão (ppm) (DING *et al.*, 2009). Wang *et al.* (2006) encontraram em nanofibras de WO₃ fabricadas por eletrofiação uma resposta muito rápida para detecção de amônia em várias concentrações.

Uma tabela resumo com alguns materiais cerâmicos feitos por eletrofiação, bem como seus precursores e os solventes usados, são descritos na Tabela 2.

Tabela 2 – Precursores e solventes utilizados para confecção de nanofibras cerâmicas

Material	Precursor inorgânico	Polímero	Solvente	Referência
Al ₂ O ₃	2,4 – pentanodionato de Alumínio	PVP	Etanol	AZAD, 2006
Fe ₂ O ₃	Nitrato férrico	PVA	Água	ZHENG <i>et al.</i> , 2009
TiO ₂	Tetraisopropóxido de Titânio	PVP	Etanol	LI E XIA, 2003
ZnO	Acetato de Zinco ou Óxido de Zinco em pó	PVP, PVA ou PAN	Etanol ou água ou DMF	PARK <i>et al.</i> , 2010; ZHANG <i>et al.</i> , 2009
V ₂ O ₅	Tri-isopropóxido de óxido de Vanádio (V)	PMMA	DMF e clorofórmio	BAN <i>et al.</i> , 2009
ZnO/SnO ₂	Acetato de zinco e cloreto de estanho diidratado	PVA	Água	ASOKAN <i>et al.</i> , 2010
MoO ₃ /CeO ₂	Nitrato de amônio cérico (IV) e molibdato de amônia	PVA	Água e etanol	ZHAO <i>et al.</i> , 2010

3.3. Óxido de Zinco (ZnO)

O Óxido de Zinco (ZnO) é um semicondutor do tipo n mesmo quando não dopado, isso por causa de pequenos desvios em sua estequiometria (KLINGSHIRN, 2007). Muitos dos compostos binários de semicondutores do grupo II-VI cristalizam em estrutura cúbica ou hexagonal onde cada ânion está rodeado por quatro cátions nos vértices de um tetraedro, e vice-versa. Esta coordenação tetraédrica é típica de ligação covalente sp^3 , embora estes materiais também apresentem um certo caráter iônico (GARCIA, 2011).

As estruturas cristalinas dos cristais de ZnO podem ser do tipo sal de rocha, blenda de zinco ou wurtzita, os 3 tipos são apresentados na Figura 4. Apesar do ZnO apresentar essas três estruturas, a fase termodinamicamente mais estável em condições ambientes é a wurtzita. A estrutura do tipo blenda de zinco pode ser estabilizada somente por crescimento em substratos cúbicos, e a estrutura do sal de rocha só pode ser obtida em pressões relativamente altas (ÖZGÜR *et al.*, 2005; ZHANG e HUANG, 2007).

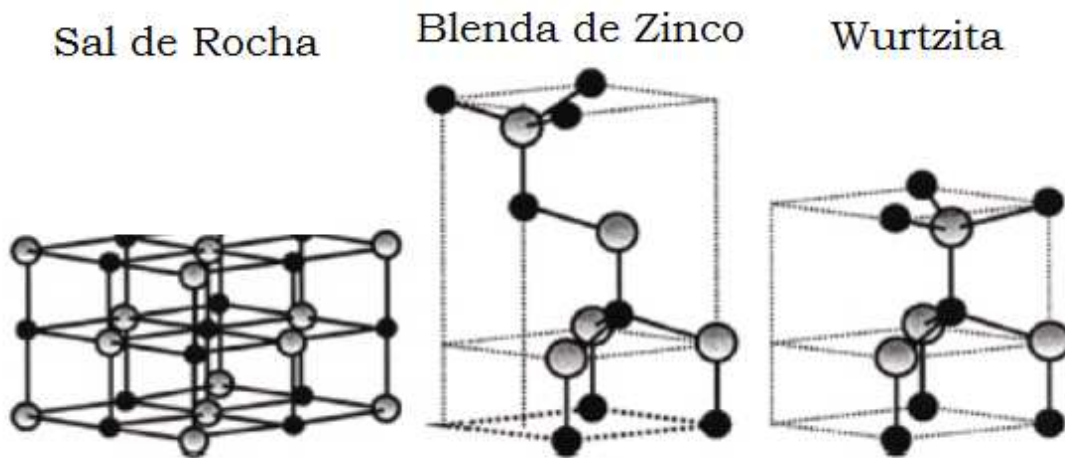


Figura 4 – Estruturas cristalinas do ZnO, as esferas em cinza representam o Zinco e em preto o Oxigênio (adaptado de ÖZGÜR *et al.*, 2005)

O ZnO apresenta outra importante característica que é a superfície polar, onde a mais importante é o plano basal (KLINGSHIRN, 2007). As cargas positivas de Zn (0001) e negativas de O (0001) produzem superfícies polares, resultando em um momento dipolo normal e uma polarização espontânea ao longo do eixo c, bem como uma divergência na energia de superfície (ÖZGÜR *et al.*, 2005; PEARTON *et al.*, 2005; LIN, 2004). Entretanto, como qualquer semicondutor, defeitos pontuais afetam as propriedades do ZnO. Nesse caso

os defeitos ocorrem devido à não estequiometria do material (OLIVEIRA, 2009). Estudos com nanofibras de ZnO já comprovaram que alguns desses sítios com cargas polares permitem o transporte eletrônico ao longo das cargas (CHOI *et al.*, 2009). Um esquema da estrutura é mostrado na Figura 5.

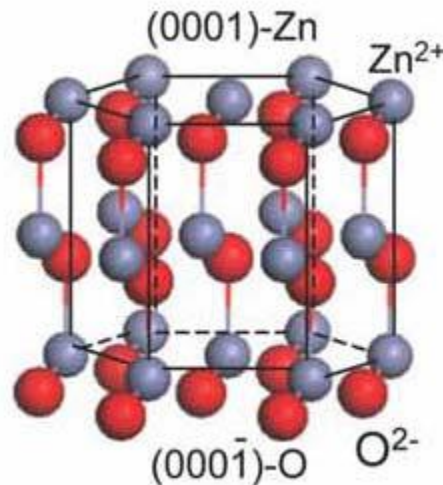


Figura 5 – Modelo da Estrutura de ZnO mostrando as superfícies polares $\pm (0001)$ (LIN, 2004)

O ZnO possui uma forte tendência em formar um composto não estequiométrico, caracterizado pelo excesso de metal ($Zn_{1+x}O$), fazendo o metal se incorporar na estrutura como átomos intersticiais, ou pela ausência de oxigênio (ZnO_{1-x}), gerando vacâncias que favorecem a redução dos íons Zn^{2+} para Zn^0 ou Zn^+ , que acabam migrando para as regiões intersticiais (PIANARO, 1990).

A produção de ZnO atinge 10^5 toneladas por ano (KLINGSHIRN, 2007). Seu uso vai desde aplicações para sensores de gases (DING *et al.*, 2009) até pomadas, devido às suas propriedades antissépticas (MOORER *et al.*, 1982; WEI *et al.*, 2011). O ZnO na forma de pó é usado na indústria de borracha para fabricação de pneus, pois influencia na vulcanização e tem a crucial função de dissipar o calor quando o pneu está rodando no asfalto. O ZnO também tem aplicações na medicina pois apresenta um efeito bactericida similar ao da prata (LEE *et al.*, 2009). ZnO também é usado como bloqueador ultravioleta em filtros solares e é um nutriente essencial para animais e plantas (KLINGSHIRN, 2007). Outras aplicações incluem a indústria de adesivos, tintas, baterias, retardantes de chamas, entre outros (ÖZGUR *et al.*, 2005).

O ZnO se destaca pela relativa alta condutividade elétrica devido à fácil ionização, além de uma boa estabilidade química e baixo custo. Ele também é um luminóforo emissor de luz verde quando excitado com comprimento de onda menor que 385 nm, possuindo um gap direto de 3,37 eV em temperatura ambiente (WANG, 2004; ZHANG *et al.*, 2005; LIU e ZHENG, 2003), fazendo do ZnO um material apropriado para dispositivos óptico-eletrônicos na região entre azul e ultravioleta e para dispositivos piezoelétricos (WANG, 2004; TIEN *et al.*, 2007). Ele também pode ser usado na fabricação de varistores (GUPTA, 1990).

3.3.1. Métodos de obtenção do ZnO

Há várias vias de obtenção para o ZnO, podendo-se usar precursores de nitrato de zinco, t-butóxido de zinco (LI E HANEDA, 2003) e acetato de zinco (ZnAc) (OHYAMA *et al.*, 1996). A produção de ZnO via ZnAc é uma das mais comumente encontradas na literatura. A Figura 6 descreve de forma esquemática a reação de obtenção do ZnO a partir do acetato de zinco por meio da calcinação.

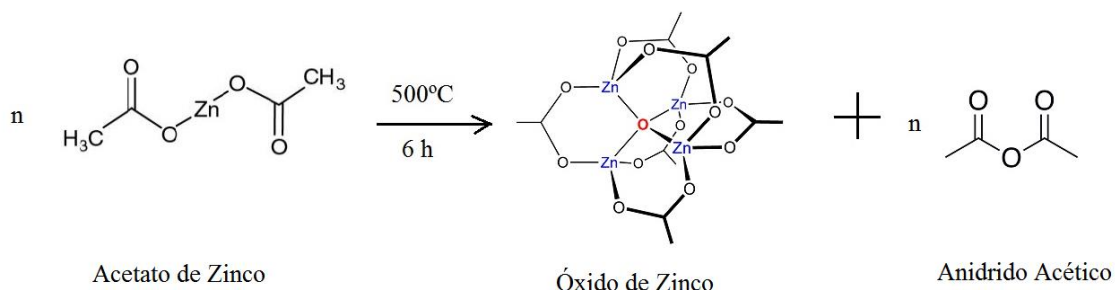


Figura 6 – Reação da obtenção do Óxido de Zinco a partir do Acetato de Zinco (Autor)

Já para o caso de nanoestruturas de ZnO, existem vários métodos de obtenção, entre eles co-precipitação e sol-gel (PARIDA *et al.*, 2006), deposição por plasma em microondas (KIM *et al.*, 2007), deposição por evaporação térmica de microondas (CHENG *et al.*, 2007), deposição química de vapor (LYU *et al.*, 2002), oxidação térmica (LIANG *et al.*, 2008), hidrotermal (HU *et al.*, 2007), hidrotermal assistido por microondas (HUANG *et al.*, 2008) e eletrofição (LI e XIA, 2004).

São poucos os trabalhos que exploram a eletrofição de ZnO e esses trabalhos não apresentam um consenso sobre os melhores parâmetros a serem utilizados. Os trabalhos existentes utilizam PVA de massas molares que variam de 120.000 g/mol (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006), 80.000 g/mol (VISWANATHAMURTHI *et al.*, 2003) até

75.000 g/mol (WANG *et al.*, 2008). Os solventes utilizados são água (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006; VISWANATHAMURTHI *et al.*, 2003), etanol (PARK *et al.*, 2009) e uma mistura de água com Triton-X100 (WANG *et al.*, 2008). Distâncias de coletores variam de 13 cm (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006) a 20 cm (WANG *et al.*, 2008). As voltagens usadas vão desde 7 kV (PARK *et al.*, 2009), 15 kV (YANG *et al.*, 2004), 18 kV (WANG *et al.*, 2008) e 20 kV (WU e PAN, 2006). Os tempos de calcinação variam entre 4 horas (WU e PAN, 2006), 5 horas (YANG *et al.*, 2004; WANG *et al.*, 2008), 8 horas (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006) e 10 horas (WU e PAN, 2006). Já as temperaturas de calcinação variam entre 400 °C (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006), 500 °C (WU e PAN, 2006), 600°C (WANG *et al.*, 2008), 700 °C (YANG *et al.*, 2004) e 800°C (SIDDHESWARAN *et al.*, 2006; PARK *et al.*, 2009). Os resultados obtidos variam de fibras completamente lisas (YANG *et al.*, 2004) até com estruturas rugosas (PARK *et al.*, 2009). Os diâmetros vão desde 35 nm (PARK *et al.*, 2009) até 700 nm (WU e PAN, 2006).

3.4. Poli(ácido láctico) (PLA)

Os biopolímeros podem ser produzidos tanto por meios naturais quanto a partir do petróleo. São quatro as categorias de biopolímeros conhecidas: (a) os extraídos diretamente de matérias primas naturais, como os polissacarídeos (amido, celulose, etc.), proteínas (gelatina, seda, etc.) e derivados de procariontes marinhos; (b) os produzidos por sínteses químicas a partir de monômeros bioderivados (poli(ácido láctico) ou PLA, etc.); (c) os produzidos por microrganismos ou bactérias geneticamente modificadas (PHA, PHB, celulose bacteriana, etc.) e (d) os produzidos a partir do petróleo bruto (poliésteres alifáticos, aromáticos, etc.) (CLARINVAL e HALLEUX, 2005; MEI, L.H.I.; 2016).

Os biopolímeros mais amplamente estudados, principalmente por seu uso em embalagens, são o amido, o PLA e o PHA, sendo o amido e o PLA os mais interessantes, pois são produzidos em escala industrial, além de possuírem um bom balanço de propriedades. Dentre eles, o PLA é um dos mais promissores, pois exige até 55% menos energia para produção quando comparado aos polímeros vindos do petróleo (RASAL *et al.*, 2010), além de menor emissão de CO₂ e gases do efeito estufa (BOGAERT e COSZACH, 2000). O PLA é um poliéster alifático biodegradável, de alto módulo e resistência mecânica, podendo ser produzido a partir de fontes renováveis (GARLOTTA, 2002).

O PLA tem T_g próxima a 60°C , quando é cristalino a T_m pode variar de 130 a 180°C . O PLA possui duas formas cristalinas, α e β . A estrutura α possui uma estrutura pseudo-ortorrômbica com $a = 10,7\text{\AA}$, $b = 6,126\text{\AA}$ e $c = 28,939\text{\AA}$, com $T_m = 185^\circ\text{C}$. Já a forma β possui uma estrutura ortorrômbica com $a = 10,31\text{\AA}$, $b = 18,21\text{\AA}$ e $c = 9,0\text{\AA}$, com $T_m = 175^\circ\text{C}$ (GARLOTTA, 2002).

Algumas propriedades mecânicas do PLA semicristalino encontram-se na Tabela 3.

Tabela 3 – Propriedades do PLA semicristalino (SÖDEGARD e STOLT, 2002)

Propriedade	Valor
Módulo elástico	3 GPa
Resistência à tração	20 – 70 MPa
Resistência à flexão	70 – 100 MPa
Alongamento na ruptura	4%

O PLA possui aplicações na área de embalagens, têxtil, agricultura, eletrônicos e aparelhos domésticos (PRADELLA, 2006), além de ser aprovado pela U.S. Food and Drug Administration (FDA) para uso médico (DAVIS *et al.*, 1996).

Pelo fato de implantes com polímeros biodegradáveis manterem-se temporariamente no corpo e depois degradarem-se, evitando uma nova cirurgia para remoção dos mesmos, eles apresentam vantagens em relação a implantes metálicos (LASPRILLA *et al.*, 2012). No caso do PLA, no corpo, ele pode ser biodegradado por via hidrolítica (IWATA e DOI, 1998) ou enzimática (SAWAI *et al.*, 2002).

Como fibras, o PLA não é muito útil para suturas, devido ao longo tempo de degradação, contudo para aplicações que esse maior tempo de degradação é necessário, como reconstrução de ligamentos e tendões, *stents* vasculares e para cirurgias no campo da urologia, fibras de PLA são um material preferencial (JAIN, 2000; DURSELEN *et al.*, 2001). *Scaffolds* de PLA foram criados para cultivar uma grande diversidade de células, desde as cardiovasculares, passando por tecidos musculares, ossos e cartilagens, além de serem usadas em tratamentos de condições cardiovasculares, neurológicas e ortopédicas (KELLOMÄKI *et al.*, 2000; COUTU *et al.*, 2009; PAPENBURG *et al.*, 2009). Células-tronco osteogênicas colocadas em *scaffolds* de PLA e implantadas em defeitos ósseos podem desenvolver a formação de um novo osso, ossificação endocondral e ossificação intramembranosa

(BEHONICK *et al.*, 2007; CAPLAN *et al.*, 2009). Outra possível aplicação é na fixação óssea (LASPRILLA *et al.*, 2012).

Na forma de microesferas injetáveis, o PLA é usado como enchimento em cirurgias de reconstrução facial. Microesferas de PLA também são usadas para tratamento de hemorragias e tumores (EPPLEY *et al.*, 2004; IMOLA e SCHRAMM, 2009). Microesferas e microcápsulas têm grande aplicação em sistemas de liberação controlada de drogas (SACCHETIN *et al.*, 2013). Devido ao seu relativo longo tempo de degradação é possível a administração de contraceptivos, anestésias locais e vacinas por longos períodos (LASPRILLA *et al.*, 2012). Sistemas de liberação de peptídeos e proteínas também têm atraído bastante atenção (TAN *et al.*, 2010).

3.4.1. Degradação do PLA

Em temperaturas acima de 200°C o PLA irá se degradar termicamente por hidrólise, cisão oxidativa ou reações de transesterificação, embora pela presença de ligações de grupo éster na cadeia, que são grupos hidrolisáveis, o PLA se torna mais susceptível à degradação hidrolítica (KALE *et al.*, 2006). Cada processo será dependente do tempo, temperatura, impurezas ou concentração de catalisador.

Em ambientes de alta umidade e elevada temperatura (55 a 70°C) o PLA se degrada rapidamente, já para baixas temperaturas ou baixa umidade a estabilidade para o armazenamento é relativamente boa, embora também haja degradação. Isso ocorre pois, para a degradação do PLA, primeiro há a hidrólise do material, que pode ser seguida pelo ataque de microrganismos aos oligômeros do ácido lático. O tempo de degradação no meio ambiente varia de 6 meses a 2 anos, dependendo das condições submetidas, contudo algumas variações do PLA, como o PDLLA, perdem sua resistência dentro de 1-2 meses (NAIR e LAURENCIN, 2007). Em organismos vivos é relatado que após 6 meses o PLA já é completamente degradado dentro do organismo (GOGOLEWSKI *et al.*, 1993).

Em geral, como mecanismo proposto para a degradação do PLA, tem-se uma etapa primária, que consiste na degradação hidrolítica e, a partir dela, são formadas substâncias de baixa massa molar que são assimiláveis pelos microrganismos (CHANDRA e RUSTGI, 1998). Em organismos vivos a degradação hidrolítica também é uma etapa inicial. Um esquema da degradação hidrolítica do PLA encontra-se na Figura 7.

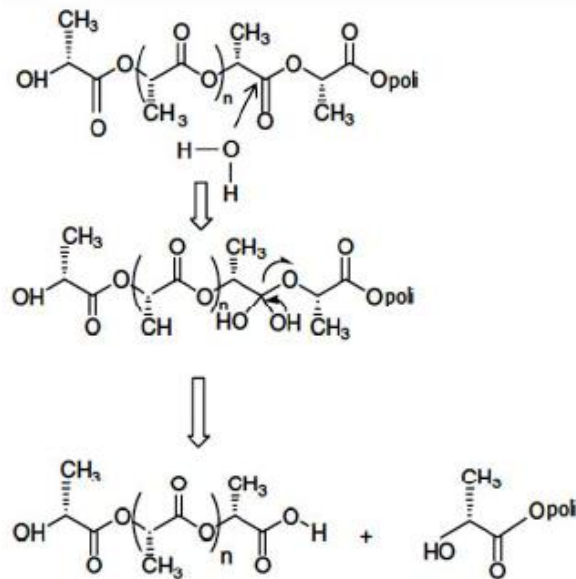


Figura 7 – Degradação hidrolítica do PLA (adaptado de AURAS *et al.*, 2004)

Existem poucos estudos sobre a degradação enzimática do PLA. A hidrólise enzimática do PLA foi observada na presença de proteínas como pronase, proteínase-K e bromelina (WILLIAMS, 1981). A aceleração da hidrólise do PLA também foi observada na presença de enzimas específicas (FUKUZAKI *et al.*, 1989). Em testes específicos com a proteínase-K produzida pelo *T. album* também se observou a aceleração do processo de degradação do PLA (REEVE *et al.*, 1994; IWATA e DOI, 1998).

3.5. Compósitos

3.5.1. Aspectos gerais da matriz termoplástica

Compósitos consistem de dois ou mais materiais insolúveis entre si, combinados para formar um novo material com propriedades diferentes daquelas encontradas nos materiais separados. Seus componentes devem atuar em conjunto e podem ser caracterizados por meios físicos (SILVA, 2003).

Em compósitos de matriz polimérica, um reforço na forma de fibra tem como principal função aumentar a rigidez e resistência da matriz (SCHWARTZ e CORREN, 1987; ASHBEE, 1993). Devido à baixa massa específica dos compósitos poliméricos (0,9 a 1,5 g/cm³) e suas boas propriedades mecânicas, eles conquistaram solidamente espaço em

aplicações como materiais de engenharia (SCHWARTZ e CORREN, 1987; BOTELHO *et al.*, 2011).

Matriz e fibra, em compósitos de matriz polimérica, devem atender alguns requisitos. Para a matriz espera-se que ela transfira a solicitação mecânica para a fibra, controle a falha nas ligações interfaciais entre as fibras e amplie a transmissão de esforços das fibras quebradas para as intactas. Já para as fibras é esperado que elas suportem as principais solicitações mecânicas e aumentem a resistência, rigidez e/ou tenacidade do material além de, paralelamente, melhorarem suas propriedades à corrosão, fluência e fadiga (SPERLING, 2006).

São muitos os fatores que interferem nas propriedades mecânicas dos compósitos, dentre eles temos a força de ligação interfacial entre a fibra e a matriz; características da fibra como rigidez, módulo, comprimento, orientação e razão de aspecto; técnica de processamento dos materiais e modificações químicas que podem ocorrer. O fator preponderante é a energia de ligação entre fibra e matriz. Quanto maior essa ligação mais eficiente será a transferência de esforços da matriz para a fibra (KALIA *et al.*, 2009).

Compósitos reforçados por fibras são muito atrativos economicamente devido à fabricação simples, economia e melhora nas propriedades (CALLISTER, 2007).

3.5.2. Tipos de agentes de reforço

Materiais usados como agentes de reforço em compósito podem estar na forma de fibras contínuas, fibras picadas ou partículas. As fibras são o elemento de reforço dos compósitos estruturais que suportam carregamento mecânico. Fibras constituem um meio efetivo de reforço, pois apresentam menor número de defeitos quando comparadas a outros formatos. Acredita-se que Griffith foi o primeiro a demonstrar esse fato (GORDON, 1976). À medida que os materiais se tornam mais finos eles tendem a apresentar um menor número de defeitos que induzem a falhas, dessa forma, a resistência tende a se aproximar da resistência teórica do material.

Todavia, as fibras não apresentam utilidade estrutural se não estiverem unidas por uma matriz. A configuração geométrica das fibras, com pequeno diâmetro e grande comprimento, permite um alto valor na relação área superficial/volume. Essa maior área superficial fará com que, em um compósito, a área interfacial fibra/matriz aumente em função da razão de aspecto. A Figura 8 mostra, além desse fenômeno, que a área interfacial fibra/matriz disponível

aumenta proporcionalmente com o aumento da razão de aspecto, passando por um mínimo quando temos uma partícula em formato esférico e um máximo para o caso de fibras ou plaquetas (NETO e PARDINI, 2006).

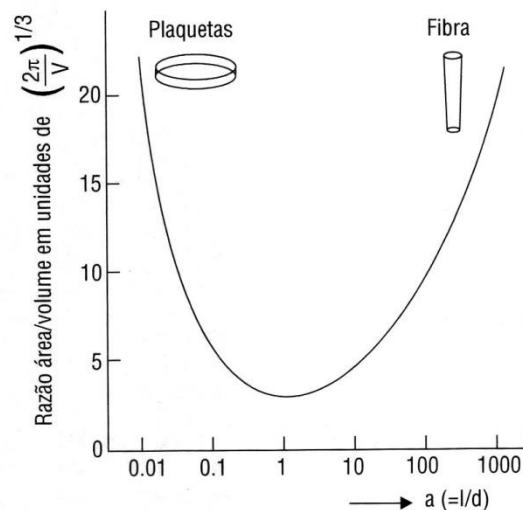


Figura 8 – Razão entre a área superficial/volume de uma partícula de um dado volume em função da razão de aspecto ($a = l/d$) (NETO e PARDINI, 2006)

A maior área superficial em fibras confere uma maior superfície de contato entre fibra e matriz. Como a intenção é que os esforços sofridos pela matriz sejam transferidos para a fibra, a maior superfície de contato é um dos elementos que torna essa transferência mais efetiva, embora efeitos como a adesão entre a fibra e a matriz também sejam importantes (NETO e PARDINI, 2006).

3.5.3. Fratura em compósitos

Os mecanismos de falha que podem ocorrer em compósitos reforçados com fibras são extremamente complexos, já que compósitos são materiais heterogêneos e muitas vezes anisotrópicos, de modo que seus valores de tensão e deformação são variáveis ao longo do eixo de coordenadas x e y (DOWLING, 1998).

Durante a falha de compósitos vários mecanismos podem ocorrer: arrancamento das fibras, ponte de fibras (efeito no qual as superfícies de uma trinca são interligadas por fibras), descolamento fibra/matriz, ruptura das fibras, deformação e trincamento da matriz. A Figura 9 ilustra esses mecanismos de falha.

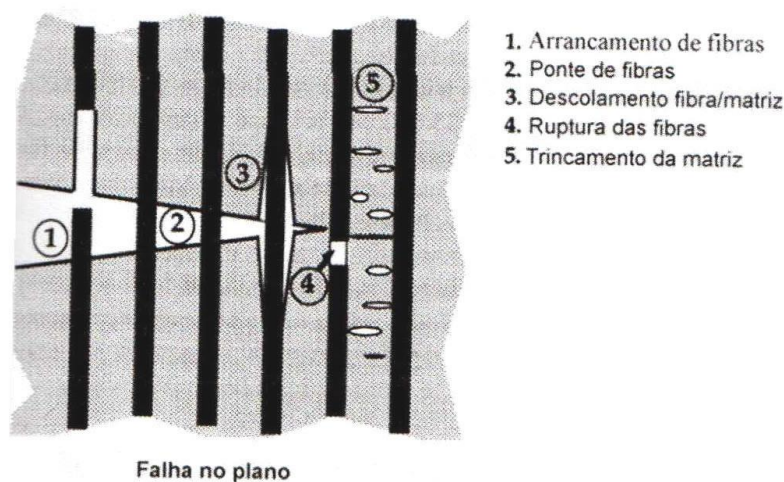


Figura 9 – Possíveis mecanismos de falha em compósitos (SILVA, 2003)

Esses cinco mecanismos podem ocorrer simultaneamente ou pode haver predominância de um único tipo. Os fatores que levam à preponderância de um único tipo de mecanismo são o tipo de compósito, tipo de carregamento, orientação das fibras e adesão entre fibra e matriz (DOWLING, 1998).

3.5.4. Resistência à fadiga

Os mecanismos de fadiga em compósitos são completamente diferentes dos mecanismos de fadiga em materiais homogêneos (STINCHCOMB e REIFSNIDER, 1979). Para polímeros reforçados com fibras é difícil conhecer a natureza da propagação de trincas durante um carregamento em fadiga, devido aos inúmeros processos que estarão acontecendo. Primeiro há o início da trinca, geralmente na interface matriz-fibra, a seguir ocorrerão: propagação da trinca, quebra de ligações primárias, deslizamento interfacial das fibras, ruptura das fibras e, por fim, a propagação das trincas na matriz propriamente dita (SAUER e RICHARDSON, 1980). Todos esses fatores dependerão de um grande número de parâmetros, como a natureza do material, geometria, tipo de sollicitação, ambiente, entre outros (STINCHCOMB e REIFSNIDER, 1979).

Estudos indicam que o dano de fadiga começa na interface matriz-fibra (OWEN, 1974). A fadiga em sistemas tração-tração começa com uma fratura a 90° do carregamento (STINCHCOMB e REIFSNIDER, 1979), em muitas situações de engenharia essa fratura pode ocorrer logo na primeira sollicitação e ir se propagando com maior ou menor velocidade

dependendo das condições externas (TANIMOTO e AMIJIMA, 1975). Já na presença de fibras em matriz polimérica esse dano pode se propagar ao longo da fibra (PORTER, 1977; KENDALL, 1977) e sua ruptura pode ocorrer se valores suficientemente altos de carregamento forem atingidos. Em fibras maiores, como fibra de vidro, por exemplo, a quebra individual das fibras pode ser identificada (RODERICK e WHITCOMB, 1977). Quando a tensão normal e de cisalhamento causam dano na matriz, as fibras normalmente fraturam pela ação da tensão normal sobre elas ou por dobrarem (KUNZ e BEAUMONT, 1975; RODERICK e WHITCOMB, 1977).

O reforço das matrizes poliméricas com materiais nanoparticulados apresenta possibilidades de aumento da resistência à fadiga, pois poderão interferir nos mecanismos de dano. O aumento da resistência à fadiga destes materiais é conseguido pela combinação dos constituintes da matriz e do reforço, características interfaciais, métodos de processamento e fatores geométricos. No entanto, as nanopartículas também podem introduzir heterogeneidades na matriz e deste modo podem funcionar como defeito, contribuindo para a iniciação de fissuras, de modo que as propriedades da matriz e do compósito se tornam determinantes (SHAW, 1994).

Os principais mecanismos de fraturas em fadiga são expostos a seguir, bem como os mecanismos associados às nanocargas que podem elevar o tempo em fadiga.

- i) Imobilização da fenda: durante a propagação da trinca, caso essa encontre um obstáculo como uma fibra, por exemplo, a porção da frente da trinca irá contorná-lo, aumentando a energia necessária para sua propagação. Caso a nanopartícula seja menor do que a abertura da trinca, a mesma não terá interação com as nanopartículas e o material se comportará como se fosse contínuo, mas no caso da nanopartícula ser maior do que a abertura da trinca, poderá haver sua imobilização (JOHNSEN *et al.*, 2007).
- ii) Deflexão da fenda: Neste mecanismo assume-se que, ao encontrar uma nanopartícula, a frente de propagação é forçada a mudar de direção. Isto provoca uma mudança local no modo de propagação da fenda, levando a um aumento na área superficial da fratura, o que aumenta a tenacidade do material (JOHNSEN *et al.*, 2007).
- iii) Cavitação: Nesse mecanismo há, devido à formação de um campo de tensões tridimensionais na frente da ponta da trinca, uma dilatação que provocará a falha

da adesão entre a nanopartícula e a matriz polimérica. Será preciso energia para que essa dilatação ocorra e, conseqüentemente, há o aumento da tenacidade do material (SHAW, 1994).

- iv) Camada de polímero imobilizada: Quando a distância entre partículas atinge valores menores do que o próprio diâmetro da partícula, haverá a formação de uma rede na interface que irá dominar as propriedades do nanocompósito. A formação desta rede, onde as cadeias poliméricas possuem baixa mobilidade, implica num mecanismo diferenciado de fratura (JOHNSEN *et al.*, 2007).
- v) Formação de *crazes* múltiplas: Este mecanismo propõe que o fim da fissura ocorre quando esta encontra uma nanopartícula. Isto provoca a estabilidade da fissura evitando que ela cresça numa fenda propriamente dita (SHAW, 1994).

Microfraturas ocasionadas por fadiga podem ter um efeito devastador no sistema esquelético de seres vivos, principalmente nos ossos do fêmur (FROST, 1960). Embora esses danos mostrem-se inevitáveis não há nenhuma forma de removê-los que não por substituição do tecido ósseo (MARTIN, 2003). Por causa disso quando se estuda qualquer tipo de implante ósseo deve-se ter cuidado, dentre outras coisas, em como o material se comporta em fadiga, bem como na possibilidade da interface osso/implante gerar microfraturas que possam se perpetuar. Estudos em ovelhas mostram uma melhora no processo de cura quando se usa parafusos de PLA ao invés de um similar metálico, porém caso haja a presença de muitas microtrincas nesse PLA a propagação das trincas por fadiga torna seu uso inviável (MANNINEN *et al.*, 1992). Já estudos como os de Ferguson *et al.* (2005) avaliaram o uso de ultrassom para melhorar a adesão de interfaces de ossos com o PLA, observando, para testes *in vivo*, que durante uma solicitação cíclica a fratura passa a ocorrer longe da interface osso/PLA para os casos onde há o tratamento com ultrassom, mostrando uma melhora na compatibilidade.

Os problemas causados pela fadiga em implantes no tecido ósseo têm gerado estudos com o intuito de diminuir seus efeitos, desde novos mecanismos para implantes de parafusos metálicos (SASING, 2007) até o uso de parafusos de ossos por questões de compatibilidade (SCHLAPFER e HESS, 2003). Vê-se assim uma necessidade de melhor compreender o comportamento desses materiais usados para implante, principalmente seu comportamento em fadiga.

3.6. Nanocompósitos de PLA

Na última década, a adição de nanocargas em polímeros, seja de natureza cerâmica ou polimérica, vem atraindo grande atenção pelo potencial dessas cargas em influenciar suas propriedades (TIDJANI e WILKIE, 2001). A incorporação de nanocargas no PLA, principalmente argilas, é estudada em diversos campos por possibilitar o aumento significativo de suas propriedades (YANG *et al.*, 2007). Sinha Ray e Okamoto (2003), por exemplo, estudaram nanocompósitos de PLA com silicato em camadas, encontrando um aumento nas propriedades de flexão e térmicas, além de uma melhora na biodegradabilidade.

A interface matriz/fibra nesses casos é de suma importância e de constante estudo para compósitos com reforços cerâmicos, visto que as propriedades do produto final dependem da interação que irá ocorrer entre as duas superfícies, uma orgânica e outra inorgânica. Normalmente são promovidas modificações químicas na superfície das fibras para promover uma melhor adesão com a matriz polimérica (NETO e PARDINI, 2006), no caso de materiais cerâmicos essa modificação é comumente feita com silanos, com resultados de melhora de adesão matriz/reforço (HOOSHMAND *et al.*, 2002). Para o caso de reforços de ZnO um cuidado especial deve ser tomado para qualquer tratamento que venha a ser feito, pois o ZnO demonstra uma alta capacidade para absorção de elementos químicos (DING *et al.*, 2009), e para o caso de nanofibras a capacidade de absorção chega a ser duas vezes maior do que no caso de partículas (YAAKOB *et al.*, 2012).

Zhang *et al.* (2009) estudaram nanocompósitos de PLA/PP e nanopartículas de ZnO tratadas com plasma para melhor adesão com a matriz polimérica, observando um aumento no percentual de cristalinidade da matriz polimérica, além da modificação de suas propriedades mecânicas. Bussiere *et al.* (2012) observaram que o ZnO tratado com silanos possui uma capacidade de retardar a nucleação do PLA, tornando-o mais difícil de cristalizar, contudo estudos com o ZnO sem tratamento não foram feitos para comparação.

Por causa das propriedades bactericidas do ZnO, compósitos que o levam como reforço, adquirem também esse efeito bactericida (YAMAMOTO, 2001; RAGHUPATHI *et al.*, 2011). Entretanto, já foi observado que a adição de óxidos metálicos (como ZnO, CaO e MgO) em poliésteres como o PLA pode levar a redução de suas propriedades termomecânicas, devido à degradação das cadeias poliméricas (MURARIU *et al.*, 2011), de modo que, na busca de um produto final com propriedades bactericidas, é necessário fazer um

balanço da quantidade de ZnO a ser adicionada já que as propriedades mecânicas podem ser reduzidas em sua presença.

Observa-se nesses estudos a forma como o reforço, sendo ele ZnO ou não, interfere nas propriedades do PLA. O grupo de pesquisa já possui experiência com a modificação de PLA com o uso de argilas (SOUZA *et al.*, 2013; SOUZA *et al.*, 2014), com aditivos nucleantes e modificadores de impacto (PEREIRA e MORALES, 2014), mas estudos de propriedades de nanocompósitos de PLA com nanofibras de ZnO ainda não foram encontrados na literatura.

3.7. Manufatura aditiva (Impressão 3D)

A manufatura aditiva refere-se a um grupo de tecnologias que se baseiam no processo de confecção de objetos em três dimensões formados camada por camada, utilizando-se de materiais para formar suas partes, tornando-se possível a confecção de materiais que seriam muito difíceis ou mesmo impossíveis de serem confeccionados de outras formas (HONIBALL, 2010). Essa tecnologia originou-se fundamentalmente de dois campos de estudos até então separados, a topografia e a foto-escultura, quando Wyn Kelly Swainson propôs a fabricação direta de uma peça pela catálise seletiva de um polímero (BOURELL *et al.*, 2009). A primeira aplicação comercial da tecnologia de impressão 3D surgiu em 1987 no MIT, pela empresa 3D Systems, que utilizou o sistema de estereolitografia, método no qual uma resina fotossensível foi solidificada ao ser exposta à luz ultravioleta (HONIBALL, 2010; TAKAGAKI, 2012).

A aplicação mais comum ainda se encontra na produção de modelos funcionais e protótipos de componentes, no entanto, o mercado para a indústria de manufatura aditiva tem se mostrado promissor (WOHLERS, 2012). Este crescimento se deve à evolução da tecnologia e vem proporcionando diminuição dos custos das matérias primas e do maquinário.

3.7.1. Modelagem por deposição líquida

Atualmente há um grande número de tecnologias que permitem a impressão 3D tanto de polímeros quanto de metais e cerâmicos. Elas podem usar lasers para curar uma resina polimérica como nos processos de estereolitografia e sinterização, ou temperatura como no caso da modelagem por deposição fundida (HONIBALL, 2010).

O processo usado nesse trabalho foi a modelagem por deposição líquida, também chamada de solvent-cast. Esse método foi descrito apenas recentemente (GUO *et al.*, 2013; POSTIGLIONE *et al.*, 2015; FARAHANI *et al.*, 2016). Nele o polímero é previamente dissolvido em um solvente específico e posteriormente extrudado sobre uma superfície coletora para formar o material final, que terá sido modelado previamente em um software como o AutoCad, por exemplo. Conforme o solvente é evaporado o polímero sólido mantém-se na estrutura impressa. Além da forma final desejada poder ser previamente controlada pelo modelo projetado, para o caso de filmes, a espessura do mesmo também pode ser controlada. Possíveis aplicações para esse tipo de impressão incluem a mistura de polímeros com materiais sensíveis às altas temperaturas e como um processo mais simples para dispersão de nanocargas (POSTIGLIONE *et al.*, 2015). Um esquema do aparato e um exemplo de seu funcionamento encontram-se na Figura 10.

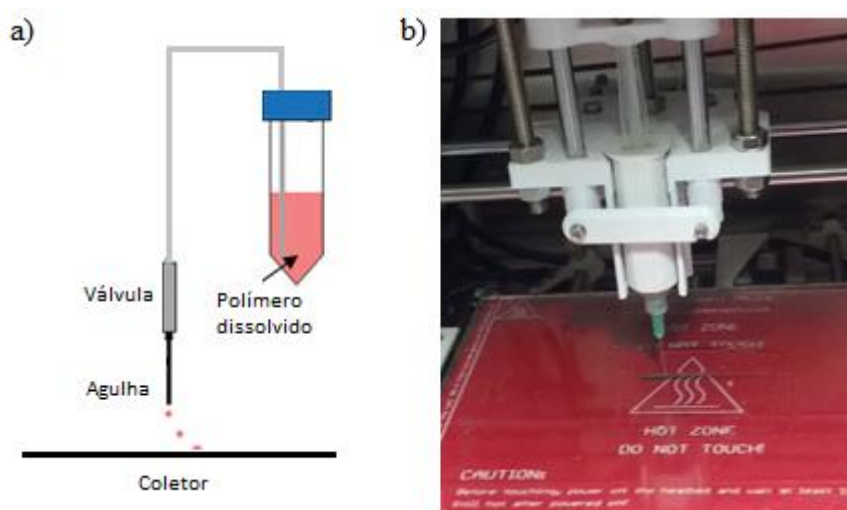


Figura 10 – Processo de impressão 3D com polímero em solução (a) Esquema do processo e (b) Exemplo do uso da impressora para fabricação de filme polimérico (Fonte: Autor)

Propriedades da solução e do processo são importantes para a qualidade final do material que estará sendo impresso. Como variáveis da solução tem-se a viscosidade (especialmente associada à diluição do polímero) e a taxa de evaporação do solvente no material após a impressão (caso essa evaporação seja muito rápida pode ocorrer a presença de bolhas e imperfeições). No campo das variáveis de processo tem-se a velocidade da impressão, velocidade de extrusão da solução e diâmetro da agulha.

3.8. Atividade antimicrobiana

A história do desenvolvimento e uso de substâncias antimicrobianas na prática médica data de 2500-3000 anos atrás, quando povos como chineses e indianos, ainda primitivos, utilizavam mofo, papa de soja e outros produtos correlatos para o tratamento de lesões infectadas e processos inflamatórios (LIMA *et al.*, 2000).

Vários métodos podem ser utilizados para a determinação da atividade antimicrobiana. Primeiramente os materiais são testados *in vitro*, testes estes usados em estudos de novas substâncias/materiais ativos (POLITI, 2009). Como exemplos de técnicas podem ser citados a difusão em ágar, métodos de diluição em caldo e/ou microplacas e bioautografia. Essas técnicas permitem a análise de várias substâncias diferentes e de várias espécies bacterianas simultaneamente (KONEMAN *et al.*, 2001; ELOFF *et al.*, 1998; SOUZA *et al.*, 2003).

A técnica de diluição implica na amostra a ser testada estar dissolvida num meio líquido conveniente e possui a vantagem de ser quantitativa. Já as desvantagens implicam no consumo considerável de material e de estar sujeito à solubilidade no sistema aquoso (FREIBURGHAUS *et al.*, 1996).

Já no método de difusão, a substância alvo é colocada num reservatório (disco de papel, cavidade no meio de cultura, cilindro sobre a superfície) em contato com um meio de cultura sólido, inoculado com um determinado microrganismo. Após o tempo de incubação, e se o material apresentar atividade antimicrobiana, pode-se medir o diâmetro do halo de inibição, uma zona mais clara onde não há o crescimento microbiano, ao redor da substância em pesquisa (BARRY, 1991; ESPINEL-INGROFF e PFALLER, 1995). Esse método é apenas qualitativo, mas útil para estabelecer a sensibilidade de um dado microrganismo. Entretanto, as substâncias a serem testadas precisam se difundir no meio, sendo que se elas apresentarem alguma resistência a essa difusão o teste não será apropriado (ZACCHINO, 2001).

Os ensaios da atividade antimicrobiana podem ser influenciados por um grande número de variáveis que precisam ser muito bem controladas para que o ensaio possa ter um resultado representativo. As variáveis são a preparação e o tamanho do inóculo, a formulação do meio e seu pH, duração e temperatura de incubação e o critério usado para a verificação do resultado do ensaio (ESPINEL-INGROFF e PFALLER, 1995).

No que diz respeito aos microrganismos testados, a atividade antimicrobiana depende do tipo, gênero, espécie e cepa. O meio de cultura e as soluções diluentes devem ser

selecionados de modo a prevenirem danos celulares. Caso o meio de cultura seja inadequado pode-se obter resultados onde os microrganismos aparentemente apresentam alta susceptibilidade ao agente que se está pesquisando (BARRY, 1991). A uniformidade de preparação do agente antimicrobiano, a pureza do solvente usado, sua solubilidade e estabilidade, também podem influenciar no ensaio. O tempo de exposição deve ser controlado, bem como o número inicial de células utilizadas no ensaio deve ser consistente para assegurar resultados reprodutíveis (POLITI, 2009). A temperatura também tem um efeito importante, ela deve ser ótima para o microorganismo testado, para se recuperar o número máximo de células viáveis e prevenir a impressão do aumento de atividade do agente. Níveis de pH também podem afetar a atividade de agentes antimicrobianos (WOODS e WASHINGTON, 1995). As propriedades básicas dos agentes antimicrobianos, como solubilidade, estabilidade química, ação e tendência de produzir inibição parcial do crescimento sob diferentes concentrações também devem ser consideradas (ESPINELINGROFF e PFALLER, 1995).

4. MATERIAIS E MÉTODOS

4.1. Materiais

Como veículo para a eletrofiação foi utilizado dois tipos de PVA com diferentes massas molares. O de baixa massa molar foi o PVA com MM 13000–23000 g/mol, 87-89% hidrolisado da Aldrich Chemical Company (P13) e o de alta massa molar o PVA com MM 72000 g/mol, 86,5-89,5% hidrolisado da Vetec (P72). O precursor do Óxido de Zinco (ZnO) foi o Acetato de Zinco (ZnAc) $((\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}\cdot 2\text{H}_2\text{O})$ da Labsynth, com densidade de 1,74 g/cm³. Como solventes foram utilizados água destilada, álcool etílico (99,9%) da Labsynth e clorofórmio da Labsynth com densidade de 1,48 g/cm³. O PLA utilizado foi o 4042D da Natureworks, constituído de 92% de unidades de L-lactídeo e 8% de D-lactídeo, com densidade de 1,24 g/cm³, Mw de 201000 g/mol e Mn de 101000 g/mol.

4.2. Métodos

O trabalho foi constituído de três etapas que se encontram na Figura 11.

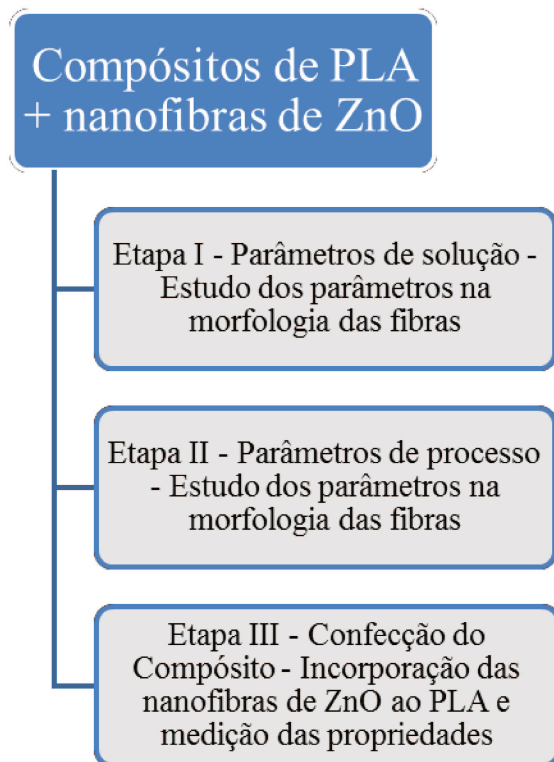


Figura 11 – Etapas para a realização do trabalho

4.2.1. Etapa I – Parâmetros de solução

Ainda que o processo de eletrofição de nanofibras de ZnO seja conhecido, há muitos aspectos que ainda precisam ser analisados para otimizar sua produção, desse modo, testes foram realizados para estudar como os diferentes parâmetros afetam sua morfologia e também para otimizar seu processo de produção.

A etapa I apresenta um estudo dos parâmetros de solução, onde foi investigado o efeito da massa molar do PVA, as concentrações das substâncias formadoras de fibras (PVA + ZnAc) na proporção 1:1 e o tipo de solvente sobre as propriedades da solução, visando constatar a formação de fibras ou não. Em seguida foi feito um estudo específico visando estudar a influência das concentrações de PVA e ZnAc, independentemente, na eficiência do processo e morfologia das fibras.

Um fluxograma da etapa I encontra-se na Figura 12.

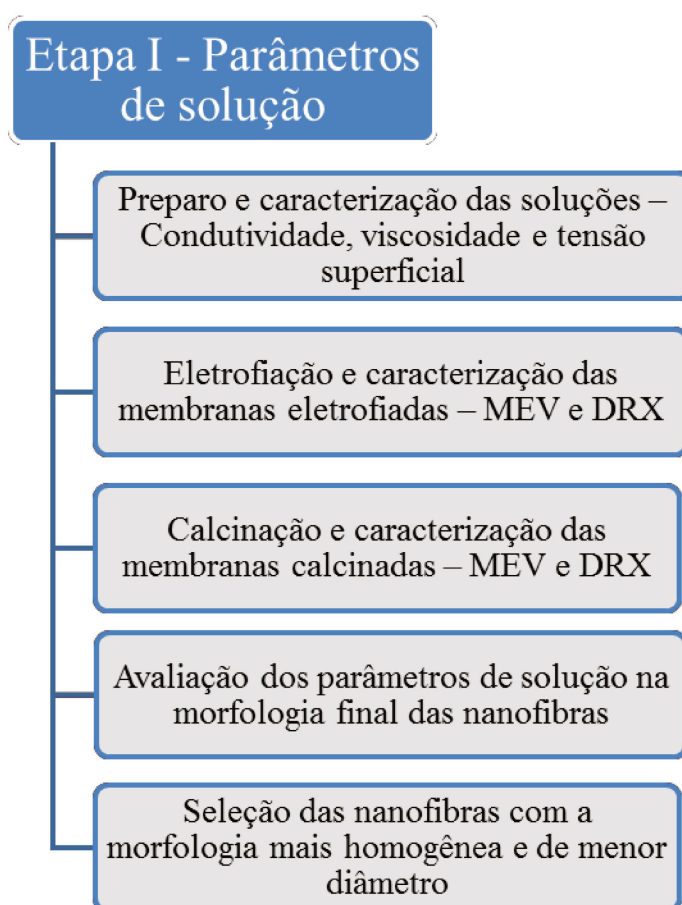


Figura 12 – Fluxograma da etapa I

4.2.1.1. Preparo das soluções

Os parâmetros de processo da etapa I foram escolhidos com base em artigos da literatura (RAMASESHAN *et al.*, 2007; SANGKHAPROM *et al.*, 2010; NISTA *et al.*, 2012; SANTOS *et al.*, 2013), bem como os parâmetros de calcinação (LI e XIA, 2004). Foram preparados dois grupos de composições de acordo com as Tabela 4 e Tabela 5. O estudo descrito na Tabela 4 foi um estudo amplo, visando avaliar os efeitos da massa molar do PVA, a concentração dos formadores de fibra (PVA e ZnAc) e o tipo de solvente. Esse estudo foi feito com um planejamento fatorial 2³. O estudo descrito na Tabela 5 visou uma análise específica, com o objetivo de estudar a influência das concentrações do PVA e do ZnAc. Este estudo foi feito com um planejamento fatorial 2². Foi escolhida a composição P72/70-70/H₂O por ter apresentado a morfologia mais homogênea e o menor diâmetro do estudo amplo, contudo esses dados serão apresentados mais para frente.

O ZnAc e o PVA foram solubilizados em água destilada ou numa mistura água/álcool, na proporção de 1:1, já previamente preparada. Houve agitação à temperatura ambiente durante 6 horas para cada amostra.

Tabela 4 – Composições de PVA e ZnAc em água e/ou álcool das formulações da etapa I, estudo amplo

Amostra*	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	PVA	Concentração dos formadores de fibras (PVA/ZnAc) (mg/mL)	Solvente H ₂ O:Alc (prop. volume)	PVA	Concentração dos formadores de fibras (PVA/ZnAc) (mg/mL)	Solvente H ₂ O:Alc (prop. volume)
P13/70-70/H ₂ O	-1	-1	-1	P13	70/70	1:0
P13/70-70/H ₂ O/Alc	-1	-1	1	P13	70/70	1:1
P13/100-100/H ₂ O	-1	1	-1	P13	100/100	1:0
P13/100-100/H ₂ O/Alc	-1	1	1	P13	100/100	1:1
P72/70-70/H ₂ O	1	-1	-1	P72	70/70	1:0
P72/70-70/H ₂ O/Alc	1	-1	1	P72	70/70	1:1
P72/100-100/H ₂ O	1	1	-1	P72	100/100	1:0
P72/100-100/H ₂ O/Alc	1	1	1	P72	100/100	1:1

*Nomenclatura do estudo amplo – PVA(Massa Molar)/Concentração de PVA e ZnAc/Solvente

Tabela 5 – Composição das formulações da etapa I, estudo específico

Amostra	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Concentração PVA (mg/ml)	Concentração ZnAc (mg/ml)	Concentração PVA (mg/ml)	Concentração ZnAc (mg/ml)
P72/65-75/H ₂ O	-1	-1	65	75
P72/65-100/H ₂ O	-1	1	65	100
P72/75-75/H ₂ O	1	-1	75	75
P72/75-100/H ₂ O	1	1	75	100

*Nomenclatura do estudo específico – PVA(Massa Molar)/Concentração PVA-ZnAc/Solvente

As propriedades de condutividade, viscosidade e tensão superficial de cada solução foram analisadas devido à importância desses parâmetros para a eletrofição. (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005). A importância de cada um desses parâmetros, bem como a descrição dos processos, encontram-se nos próximos tópicos.

4.2.1.2. Condutividade elétrica

A condutividade elétrica de uma solução é definida como a capacidade de uma substância conduzir corrente elétrica, como resultado da soma das contribuições de todos os íons presentes, da concentração destes e da facilidade com que se movimentam na solução (RAMAKRISHINA *et al.*, 2005).

Segundo a teoria da dissociação eletrolítica de Arrhenius, quando uma substância se dissolve em água, ela vai se dividindo em partículas cada vez menores. Se essa divisão chega até as moléculas, a solução não conduzirá corrente elétrica; se, por outro lado, essa divisão for além das moléculas e estas se dividirem em partículas ainda menores, os íons, então a solução conduzirá corrente elétrica (ATKINS, 1994).

Para soluções poliméricas, a condução da corrente elétrica depende dos fenômenos que podem ocorrer por meio do movimento de diferentes tipos de cargas elétricas livres no material, ou dos íons presentes nos solventes (RAMAKRISHINA *et al.*, 2005). O tipo de solvente também tem um efeito importante já que podem existir solventes que se auto dissociam ou não (BETTELHEIM *et al.*, 2012).

Para esse trabalho, a condutividade das soluções foi determinada por um condutivímetro Analion K0392 a 25°C, com três medidas para cada amostra. O aparelho é calibrado com uma solução padrão de KCl com condutividade de 1412 $\mu\text{S}\cdot\text{cm}^{-1}$.

4.2.1.3. Viscosidade

A viscosidade de uma solução polimérica está relacionada ao emaranhamento das moléculas do polímero. A quantidade de emaranhamentos e a interação do polímero com o solvente, dentre outros fatores, irá determinar a viscosidade da solução polimérica, já que estes fatores influenciam diretamente a mobilidade das cadeias quando uma força é aplicada (CANEVAROLO, 2006). O grau de enovelamento das cadeias é um fator importante para o processo de eletrofiação, pois durante o trajeto entre a agulha e o coletor, a força do campo elétrico irá estirar a solução dando origem às fibras.

Para esse trabalho, a viscosidade foi medida em viscosímetro HAAKE RheoStress 1 a 25°C, em triplicata, optou-se por fazer as medidas para uma taxa de cisalhamento de 2 s^{-1} . Esta taxa foi escolhida por ser a adequada para fazer a medida de viscosidade para todas as amostras, podendo assim compará-las.

4.2.1.4. Tensão superficial

De maneira geral superfícies líquidas tendem a se contrair e assumir a menor área possível. Uma molécula no interior de um líquido é rodeada por moléculas vizinhas e é atraída igualmente por todos os lados por diferentes forças (dispersão de London, orientação de Keesom, indução de Debye, forças de Lewis), de modo que a resultante de forças será praticamente nula. No entanto, uma molécula na superfície de uma solução é atraída apenas parcialmente, somente pelas moléculas laterais e inferiores à superfície, provocando uma resultante de forças diferente de zero. Quanto mais forte for essa resultante de forças atrativas, maior será a tensão superficial (BIRDI, 1997). Para polímeros esse é um parâmetro muito importante, principalmente para misturas fundidas, sendo usada, por exemplo, para explicar a morfologia final de uma mistura ou mesmo a compatibilidade entre materiais (CALVÃO, 2004; FREITAS, 2005), tornando esse parâmetro muito discutido na literatura (SAUBER e DEE, 2002; BERTOLO *et al*, 2005; KUMAR, 2005). De modo geral, a tensão superficial em

polímeros diminuí com o aumento da temperatura, distribuição da massa molar e diminuição da massa molar (MORAIS, 2008).

A tensão superficial foi medida em um tensiômetro Kruss modelo K6 pelo método do anel de Du Nuöy, as amostras foram medidas em triplicata. Todas as medidas foram feitas a 25 °C.

4.2.1.5. Eletrofição e calcinação

As soluções foram eletrofiadas a temperatura e umidade ambientes, utilizando-se uma seringa de vidro de 20 mL e uma agulha metálica com 4 cm de comprimento e 0,8 mm de diâmetro interno.

O polo positivo do voltímetro Hewlett-Packard, modelo 3406A foi conectado à agulha da seringa, enquanto o outro polo foi ligado a uma placa de cobre coletora com dimensões de 30x40 cm², posicionada a uma distância de 15 cm da agulha e revestida com uma folha de alumínio.

A vazão de saída da solução da agulha foi mantida em 1 mL/h e controlada por uma bomba KdScientific, modelo 100, conectada à seringa. A voltagem aplicada foi de 19 kV. Houve eletrofição por 3 horas. As membranas foram levadas ainda no papel alumínio para uma mufla, onde permaneceram por 6 horas a 500°C para calcinação, visando à eliminação do PVA e conversão do ZnAc em ZnO.

4.2.1.6. Microscopia eletrônica de varredura (MEV)

As membranas foram analisadas antes e após a calcinação com o objetivo de verificar a morfologia final das nanofibras.

As membranas ainda sobre o papel alumínio foram revestidas com ouro e depois analisadas em Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV, presente no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI. De três a quatro imagens foram observadas para cada amostra. Utilizando-se o software ImageJ 1.47 foram obtidas 50 medições de diâmetro para a determinação do diâmetro médio das fibras de cada amostra.

4.2.1.7. Difração de raios X (DRX)

O objetivo do ensaio foi, primeiramente, a caracterização do PVA e do ZnAc, e, posteriormente, identificar a conversão do ZnAc em ZnO.

A análise de Difração de Raios-X foi realizada em equipamento SHIMADZU XRD-7000 instalado no laboratório de materiais do Centro Universitário da FEI. Foram realizadas as análises de difração de raios-X com varredura na faixa de 10° a 70° (2 θ), radiação de K α do Cu (λ = 1,54), tensão de 40 kV e corrente 30 mA. Os valores de espaçamento basal foram calculados pela aplicação da Lei de Bragg (VAN VLACK, 1990).

A partir do estudo das condições de processo, foi selecionada na etapa I a composição que levou a morfologia mais homogênea e o menor diâmetro de fibras após a calcinação. A composição selecionada foi então usada na etapa II.

4.2.2. Etapa II – Parâmetros de processo

A composição selecionada na etapa I foi objeto de investigação para o estudo dos parâmetros de processo: distância do coletor, voltagem, vazão, tempo de calcinação e temperatura de calcinação, onde observou-se como os diferentes parâmetros influenciavam na morfologia e diâmetro das fibras. Um fluxograma para a etapa II encontra-se na Figura 13.

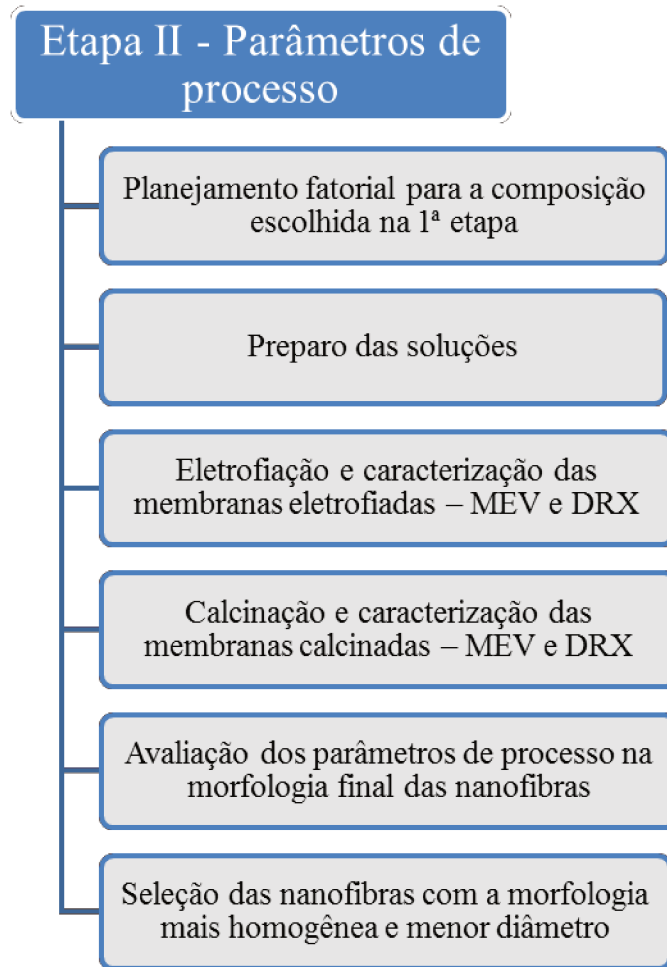


Figura 13 – Fluxograma para etapa II.

As caracterizações da etapa II foram MEV e DRX. Novamente foi utilizado o software ImageJ 1.47 para obtenção de 50 medidas de diâmetro para determinar o diâmetro médio das fibras de cada amostra. Os parâmetros da eletrofiação foram estudados com um planejamento fatorial 2^3 , que é descrito na Tabela 6, para um tempo de eletrofiação de 1 hora. Já os parâmetros para calcinação foram estudados num planejamento fatorial 2^2 , que é descrito na Tabela 7.

Tabela 6 – Planejamento fatorial para os parâmetros de processo durante a eletrofiiação

	Variáveis codificadas			Variáveis decodificadas		
	Distância do coletor (cm)	Vazão (mL/min)	Voltagem (kV)	Distância do coletor (cm)	Vazão (mL/min)	Voltagem (kV)
A	1	1	1	15	0,0388	22
B	1	1	-1	15	0,0388	17
C	1	-1	1	15	0,0194	22
D	1	-1	-1	15	0,0194	17
E	-1	1	1	10	0,0388	22
F	-1	1	-1	10	0,0388	17
G	-1	-1	1	10	0,0194	22
H	-1	-1	-1	10	0,0194	17

Tabela 7 – Planejamento fatorial para as condições de calcinação das membranas

Composição	Variáveis codificadas		Variáveis decodificadas	
	Tempo de calcinação (h)	Temperatura de calcinação (°C)	Tempo de calcinação (h)	Temperatura de calcinação (°C)
Subgrupo 0	Amostras não calcinadas			
Subgrupo 1	1	1	6	500
Subgrupo 2	1	-1	6	300
Subgrupo 3	-1	1	3	500
Subgrupo 4	-1	-1	3	300

As amostras da etapa II foram identificadas com uma letra referente ao grupo de eletrofiiação, que encontram-se na Tabela 6, e um número referente ao subgrupo calcinado ou não calcinado, que encontram-se na Tabela 7, (ex. A₀, A₁, A₂, A₃, A₄, B₀, B₁, B₂, B₃, B₄, C₀, ..., H₀, H₁, H₂, H₃, H₄). Um resumo com todas as especificações de cada uma das composições encontra-se no APÊNDICE A.

Após a análise da etapa II, a composição com a morfologia mais homogênea e o menor diâmetro, dentre as etapas I e II, foi a escolhida para a confecção do compósito na etapa III.

4.2.3. Etapa III – Fabricação do compósito de PLA e avaliação de propriedades

Na etapa III deu-se início a preparação do compósito e testes de suas propriedades mecânicas, térmicas e antimicrobianas. Um fluxograma para a etapa III encontra-se na Figura 14.

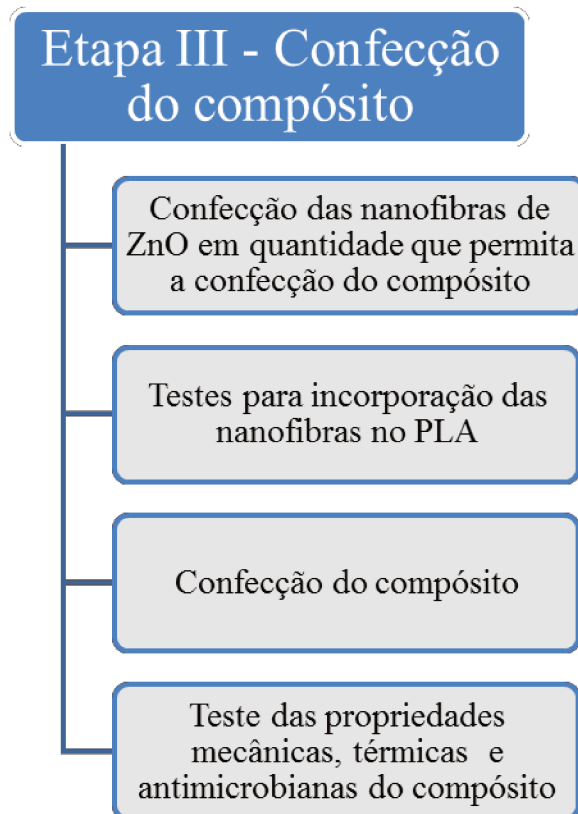


Figura 14 – Fluxograma da etapa III

Embora a hipótese de aplicação do nanocompósito a ser produzido nesse trabalho seja a de uma aplicação na área médica, o PLA utilizado foi um PLA comercial, por causa dos custos envolvidos com a aquisição de um PLA de grau médico.

O PLA foi dissolvido em clorofórmio na proporção de 1 g de PLA para 10 mL de clorofórmio. Esta proporção foi usada por causa de testes anteriores feitos pelo grupo de pesquisa que já trabalhava com a impressora 3D.

As nanofibras de ZnO foram destacadas do papel alumínio e adicionadas a essa solução.

Para determinar a concentração de fibras a ser adicionada, foi calculado o limiar de percolação segundo SAMIR *et al.*, (2005), apresentado no APENDICE B. A proporção de

nanofibras de ZnO a serem adicionadas pelos cálculos foi de 0,59% em massa. Desse modo, para estar acima do limiar de percolação, foi escolhida a proporção de 1% em massa para a preparação dos compósitos. Essa concentração também foi escolhida por causa de poder ser comparada com outros trabalhos na literatura que produziram compósitos de PLA com nanopartículas de ZnO (MURARIU *et al.*, 2011; PANTANI *et al.*, 2013; MURARIU *et al.*, 2015).

A solução, após a adição do ZnO, foi submetida ao ultrassom por 5 minutos para a dispersão das fibras. As amostras foram impressas em impressora 3D e posteriormente caracterizadas.

4.2.3.1. Ultrassom

O ultrassom pode ser definido como ondas mecânicas de frequências maiores do que a máxima frequência percebida pelo homem (16 kHz). O ultrassom pode ser dividido em dois diferentes intervalos de frequência. Altas frequências (100 kHz – 1 MHz) e baixas intensidades ($< 1 \text{ W/cm}^2$) são usadas para análises não destrutivas, como, por exemplo, em avaliação de qualidade. Ao contrário, o intervalo de baixas frequências (16-100 kHz) e altas intensidades (10-1000 W/cm^2) é aplicado para alterar propriedades químicas e físicas da matéria (SORIA e VILLAMIEL, 2010).

Existem duas teorias que tentam explicar a quantidade de energia associada ao ultrassom. A primeira é a teoria do ponto quente, que confere à implosão de bolhas de cavitação o aumento de temperatura, devido à liberação de energia. A segunda teoria supõe que a liberação de energia é proveniente tanto da implosão quanto da fragmentação das bolhas de cavitação, com conseqüente formação de campos elétricos devido ao segundo fenômeno (LEPOINT e MULLIE, 1994).

Foi utilizado o equipamento QSonica modelo Q700 acoplado a uma Microtip 4420 com um tempo de 5 minutos, energia média de 14,705 J, alta intensidade, frequência de 20kHz e amplitude de 36 μm .

4.2.3.2. Impressão 3D

Após a sonificação, os filmes no tamanho 60 x 60 mm foram impressos em impressora 3D modelo Arion 210S do laboratório de Caracterização, Modificação e Aplicação de Materiais Fibrosos, conforme Figura 15. Foi utilizado um diâmetro de agulha de 0,8 mm e uma velocidade de impressão de 50 mm/min.

Os corpos de prova permaneceram durante 3 semanas acondicionados a T_{amb} em placas de petri semi abertas para permitir a evaporação do solvente. Ainda assim, cerca de 3 horas antes de cada teste ser feito, os corpos de prova foram colocados em um dessecador para remoção de solvente.



Figura 15 – Impressora 3D Arion 210S

4.2.3.3. Microscopia Eletrônica de Varredura (MEV)

Os corpos de prova foram fraturados em quebra não criogênica para análise no Microscópio de Varredura CamScan CS 3200 LV (MEV). As imagens foram usadas para avaliar a dispersão das nanofibras ao longo do corpo de prova.

A espessura final dos filmes foi medida com micrômetro Digimes em 5 pontos

diferentes do filme: nos quatro cantos e no centro e o valor médio entre as 5 medidas foi tirado. Também foram feitas medições da espessura diretamente das imagens em MEV.

4.2.3.4. Microscopia de Força Atômica (AFM)

No AFM uma haste varre a superfície da amostra com uma ponta localizada em sua extremidade. Um fotodetector mede a deflexão da haste à medida que a ponta varre a amostra e com esses dados é possível gerar um mapa topográfico da superfície. Diversas forças contribuem para a deflexão da haste, sendo a força de van der Waals a mais comum (SILVA, 2002; RODRIGUES, 2003). O AFM é normalmente composto por três partes: o bloco ótico, um scanner contendo um cristal piezoelétrico e a base, que dá suporte ao bloco ótico, ao scanner e aos circuitos para deflexão do sinal (SALVADOR, 2009).

O modo de operação do AFM depende das características da amostra, existem basicamente três tipos: modo contato (a ponta entra em contato com a amostra), modo não-contato (a haste vibra próxima à superfície da amostra, mas sem tocá-la) e o modo contato intermitente (similar ao modo não-contato, porém há contato da ponta com a amostra). Nesse trabalho foi usado o modo de contato intermitente, que possui alta resolução topográfica sem causar danos à superfície, pois a ponta toca apenas ligeiramente a amostra. Além disso, nesse modo de operação, é possível obter a imagem de fase (capaz de detectar variações na composição) e ainda é utilizada como forma de aumentar o contraste da imagem, podendo fornecer uma observação mais clara de estruturas finas, como grãos (LONGARESI, 2008).

A determinação da rugosidade foi feita por Microscopia de Força Atômica (AFM) usando-se um equipamento Shimadzu SPM9600 usando-se ponteiros comerciais de Si. A rugosidade foi medida numa superfície de 10 μm^2 em 3 regiões diferentes para cada amostra.

4.2.3.5. Termogravimetria (TGA)

Nesse trabalho o TGA foi usado para avaliar a estabilidade térmica. O ensaio de TGA foi feito em um Analisador Termogravimétrico da marca Shimadzu, modelo TGA-50M. Partiu-se da temperatura ambiente até 500°C com uma taxa de aquecimento de 10°C/min e atmosfera de N₂.

4.2.3.6. Calorimetria exploratória diferencial (DSC)

Para análise DSC foi retirada uma amostra dos corpos de prova produzidos. As medidas foram feitas em calorímetro DSC 2920 Modulated. Foi utilizado atmosfera de N₂ inerte. O primeiro aquecimento foi feito com taxa de 10°C/min de 0 °C até 210 °C. Manteve-se uma isoterma por 5 minutos e a seguir houve resfriamento com taxa de 5°C /min até 0°C. O segundo aquecimento foi feito novamente com a taxa de 10°C/min, iniciando-se em 0°C e indo até 210°C. No primeiro aquecimento, o objetivo foi analisar a cristalinidade original do corpo de prova. Deste modo, o cálculo do grau de cristalinidade (Xc) foi realizado subtraindo-se a entalpia de cristalização a frio da entalpia total de fusão, como mostra a Equação 1. Já no segundo aquecimento o objetivo foi medir a cristalinidade máxima que o material poderia atingir nas condições do DSC, desse modo foi utilizada a Equação 2.

$$Xc(\%) = \frac{\Delta H_f - \Delta H_c}{w \cdot \Delta H_f^*} \times 100 \quad (1)$$

$$Xc(\%) = \frac{\Delta H_f}{w \cdot \Delta H_f^*} \times 100 \quad (2)$$

Onde ΔH_f é a entalpia de fusão, ΔH_c é a entalpia de cristalização a frio, w é a fração mássica do PLA e ΔH_f^* é a entalpia teórica do PLA 100% cristalino que é de 93 J/g (HARRIS e LEE, 2008).

4.2.3.7. Difração de Raios X

Nessa etapa a análise de Difração de Raios-X foi novamente realizada em equipamento SHIMADZU XRD-7000 instalado no laboratório de materiais do Centro Universitário FEI. A varredura utilizada esteve na faixa de 5° a 70° (2 θ), radiação de K α do Cu ($\lambda = 1,54$), tensão de 40kV e corrente 30 mA. O objetivo foi analisar a cristalinidade das amostras, essa medição foi feita utilizando-se o software FITIK.

4.2.3.8. Análise dinâmico mecânica (DMA)

A análise dinâmico-mecânica permite relacionar as propriedades mecânicas às relaxações moleculares associadas às mudanças conformacionais e às deformações microscópicas geradas a partir de rearranjos moleculares (WUNDERLICH, 1997). O método fornece informações sobre o comportamento viscoelástico do sistema ao desmembrar o módulo em duas componentes: módulo de armazenamento E' e módulo de perda E'' . Além disso, também fornece informações sobre o amortecimento da amostra pela razão entre os módulos de perda e de armazenamento, E''/E' .

As medidas de análise dinâmico-mecânica foram realizadas por meio de equipamento Netzsch modelo DMA242C com o corpo de prova sob tração. As condições foram frequência de 1 Hz, amplitude de 20 μm (0,2% de deformação em relação ao comprimento do corpo de prova), faixa de varredura de 0°C a 120°C com taxa de 2°C/min. Todos esses parâmetros foram baseados em artigos da literatura (PETTERSON *et al.*, 2007; LI e HUNEALULT, 2007). Todos os corpos de prova foram presos ao equipamento usando-se uma chave com torque de 2 cN.m.

4.2.3.8.1. Resistência à solicitação cíclica

Como previamente discutido, uma propriedade de grande interesse para o sistema em estudo é a resistência à fadiga. A pequena quantidade de fibras produzidas não permite a preparação de muitos corpos de prova para um teste convencional. Por isto buscou-se fazer uma adaptação ao teste de fadiga descrito na norma ASTM D3479-12 utilizando-se a técnica de DMA. Como a hipótese de aplicação para o material seria para implante, realizou-se o teste na temperatura do corpo humano (36,5°C). Os corpos de prova foram submetidos à deformação de tração à frequência de 1 Hz (equivalente a 1 ciclo por segundo) e amplitude de 10 μm (0,1% de deformação em relação ao comprimento do corpo de prova, parâmetro similar aos usados nos testes de fadiga) em condições isotérmicas de 36,5°C. Para fixar os corpos de prova também foi utilizada uma chave com torque de 2 cN.m. Os parâmetros de frequência e amplitude foram escolhidos com base na literatura (PEGORETTI e RICCÒ, 1999; HUANG *et al.*, 2014), além de atenderem as especificações da norma ASTM D3479-12, que estabelece que os testes sejam feitos abaixo dos limites de resistência à tração e deformação, que no caso do PLA usado nesse trabalho foi de 66 MPa e 2,5%,

respectivamente, valores medidos anteriormente segundo a norma ASTM D638-10 (KUCHNIER, 2004).

A norma ASTM D3479-12 estabelece que o teste de fadiga seja feito até a completa ruptura do corpo de prova, porém devido às limitações no equipamento de DMA um tempo precisou ser escolhido para que o teste ocorresse, esse tempo foi escolhido de forma arbitrária como 60 minutos.

4.2.3.9. Crescimento Bacteriano

4.2.3.9.1. Método da Microdiluição (MIC)

É conhecido que o tamanho das partículas de ZnO pode afetar as concentrações inibitórias para o desenvolvimento de microrganismos (YAMAMOTO, 2001; RAGHUPATHI *et al.*, 2011). Por causa disso e devido à ausência de estudos de atividade antimicrobiana de nanofibras de ZnO, essa medida foi realizada por meio do MIC. Foram testados três tipos de bactérias, *S. aureus*, *Salmonella* e *E. coli* além de um tipo de levedura, *Candida*. Os testes foram feitos na Divisão de Microbiologia do CPQBA na UNICAMP.

Para as bactérias, o preparo dos inóculos foi realizado segundo as recomendações do protocolo M7-A6 (CLSI, 2012). Culturas de bactérias de 24h cultivadas em meios específicos foram transferidas para tubos de ensaio contendo 4 mL de solução salina estéril. As soluções de bactérias foram homogeneizadas em vortex e alíquotas de 2 mL foram tomadas para leitura em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini 1240) a 625 nm e ajustadas com solução salina para DO de 0,08 a 0,10 correspondente à concentração de $1,5 \times 10^8$ UFC/mL. A partir das soluções padronizadas, procedeu-se a diluição seriada de forma a se obter, ao final da mesma, a concentração de $1,5 \times 10^6$ UFC/mL e, destas últimas soluções, 6 mL foram transferidos para tubos contendo 3 mL de meio de cultura (Caldo Mueller Hinton), estabelecendo-se uma concentração de 1×10^6 UFC/mL ou $1,0 \times 10^5$ em 100 μ L, sendo que nos poços das microplacas inoculados as concentrações resultaram em 5×10^5 UFC/mL.

Já a levedura *Candida* foi cultivada em tubo de ensaio contendo o meio ágar *Saboraud* a 35 °C por 48 h. Após o crescimento das células, alíquotas da cultura foram retiradas com alça de platina e transferidas para um tubo de ensaio contendo 4 mL de solução salina 0,85% estéril. A solução de levedura foi homogeneizada em vortex e uma alíquota (2 mL) lida em espectrofotômetro (Shimadzu UV mini 1240) a 530 nm e ajustada com solução salina 0,85%

para uma DO de 0,09 a 0,11, correspondente a $5,0 \times 10^6$ UFC/mL. À suspensão remanescente (2mL) foi adicionada a mesma quantidade de solução salina utilizada na leitura em espectrofotômetro. A partir da solução padronizada foi realizada a diluição seriada obtendo-se ao final da mesma, $5,0 \times 10^4$ UFC/mL. Por fim, 1 mL da solução diluída foi transferida para um tubo de ensaio contendo 9 mL de caldo RPMI-1640, correspondendo à concentração de $2,5 \times 10^3$ UFC/mL ou $2,5 \times 10^2$ UFC em 100 μ L (CLSI, 2002).

O teste em MIC foi realizado apenas para as nanofibras de ZnO, desse modo o ZnO foi diluído em água na concentração de 8 mg/ml. Então, em uma microplaca estéril de 96 poços (8 linhas A-H/1-12 colunas) foram depositados 100 μ L de caldo Mueller Hinton ou RPMI-1640 em cada um dos poços a serem usados. Como controle, na primeira linha de cada poço, foi usado 50 μ L de antibiótico Cloranfenicol na concentração de 1mg/ml para bactérias e Nistatina na concentração de 1mg/ml para a levedura (controle de esterilidade). Na segunda linha foram depositados 100 μ L da diluição de ZnO, sendo o conteúdo dos orifícios homogeneizados com o meio de modo que a diluição final foi de 4 mg/mL. As soluções da segunda linha foram transferidas para a terceira onde houve nova diluição até obter-se a concentração de 2 mg/mL. Assim foi feito até a concentração final de 7,8125 μ g/mL.

Para as bactérias, após a inoculação, as placas foram incubadas em estufa a 25 °C por 48 h. Decorrido o período de incubação, foram depositados em todos os poços 50 μ L de solução 0,1% de cloreto de trifetil tetrazólio (TTC) e as placas re-incubadas por um período de 2 h. A MIC foi definida como a menor concentração capaz de impedir o aparecimento de coloração vermelha, conferida ao meio quando as células apresentam atividade respiratória (CLSI, 2012).

Já a levedura foi incubada em estufa a 35°C por 48 h. A concentração mínima inibitória (MIC) foi definida como a menor concentração capaz de inibir o crescimento dos microrganismos, verificado com a mudança da coloração original do meio de cultura de rosa para amarelo (CLSI, 2002).

4.2.3.9.2. Plaqueamento

Para a avaliação do compósito, os corpos de prova foram cortados no tamanho de 1 cm² e depositados sobre uma superfície com o meio de cultura sólido (Nutriente Ágar para bactérias e Sabouraud Dextrose Agar para a levedura). A inibição pode ser vista por meio da formação de halos claros ao redor do material.

4.2.3.9.3. Quantificação de atividade inibitória

Para quantificar o efeito inibitório do compósito e compará-lo com o PLA puro, foi feito um teste quantitativo para a *E. coli*. A turvação foi feita utilizando-se o BD PhoenixSpec™ Nephelometer, que se baseia na escala nefelométrica de Mc Farland e também comparação a olho nu com escala nefelométrica de Mc Farland – NEFELOBAC (PORBAC DO BRASIL).

A princípio utilizou-se um padrão de 1 da escala de Mc Farland, o que equivale a aproximadamente 3×10^8 UFC/mL, visto que, a escala de Mc Farland não apresenta valores inferiores a 10^8 UFC/mL

Após preparada a solução aproximada de 3×10^8 de *E. coli* foram realizadas duas diluições seriadas de 1:10 para chegar a uma concentração final equivalente a 10^6 UFC/mL. A solução de inóculo 10^6 foi semeada em ágar Mac Conkey (bioMérieux) após diluições para confirmação do inóculo a ser utilizado no teste.

Com o inóculo de 10^6 UFC/ml de *E. coli* foram feitas quatro alíquotas em tubos de plástico de 2 mL cada. Foram utilizados 2 tubos controles contendo 1 cm² cada de PLA e outros 2 tubos de testes contendo 1 cm² cada de PLA/ ZnO. Os tubos foram incubados durante 7 dias a uma temperatura de 35°C. Foram feitos repiques para confirmar a carga bacteriana com 24 h, 72 h e 7 dias de incubação.

Para confirmar a contagem da carga bacteriana realizaram-se diluições de até 1:1000 do inóculo original, que foram semeados em ágar Mac Conkey, e após 24 h de incubação a 35°C foi feita a contagem manual das unidades formadoras de colônias e multiplicadas pelo fator da diluição para obter um resultado final em UFC/mL.

5. RESULTADOS

5.1. Etapa I – Parâmetros de solução

Os valores de condutividade elétrica, viscosidade e tensão superficial para os estudos amplo e específico encontram-se na Tabela 8. Cada um dos parâmetros será discutido nos tópicos seguintes.

Tabela 8 – Resultados etapa I

Tipo de estudo	Composição*	Condutividade (mS/cm)	Viscosidade (Pa.s)	Tensão Superficial (mN/m)	Formação de fibras após calcinação
Amplo	P13/70-70/H ₂ O	8,83 ± 0,03	0,15 ± 0,01	33,33 ± 0,58	Não
	P13/70-70/H ₂ O/Alc	2,20 ± 0,01	0,39 ± 0,02	42,00 ± 1,73	Não
	P13/100-100/H ₂ O	8,78 ± 0,11	3,20 ± 1,46	37,67 ± 0,58	Não
	P13/100-100/H ₂ O/Alc	2,15 ± 0,01	9,86 ± 1,84	43,67 ± 1,16	Não
	P72/70-70/H ₂ O	8,32 ± 0,02	3,65 ± 0,86	47,33 ± 1,53	Sim
	P72/70-70/H ₂ O/Alc	2,88 ± 0,01	309,5 ± 10,8	54,33 ± 1,16	Sim
	P72/100-100/H ₂ O	8,42 ± 0,04	7,49 ± 1,88	49,26 ± 3,22	Não
	P72/100-100/H ₂ O/Alc	2,94 ± 0,03	2003,0 ± 75,5	-	Não
Específico	P72/65-75/H ₂ O	8,38 ± 0,02	2,53 ± 1,82	49,00 ± 1,00	Não
	P72/65-100/H ₂ O	8,97 ± 0,02	2,57 ± 1,03	48,67 ± 1,53	Não
	P72/75-75/H ₂ O	8,16 ± 0,01	4,04 ± 2,31	48,00 ± 1,00	Sim
	P72/75-100/H ₂ O	8,80 ± 0,01	4,30 ± 2,80	50,33 ± 1,53	Sim

*Nomenclatura estudo amplo – PVA(Massa Molar)/Concentração PVA e ZnAc/Solvente

*Nomenclatura estudo específico – PVA(Massa Molar)/Concentração PVA-ZnAc/Solvente

5.1.1. Estudo amplo

Para verificar o efeito das variáveis nas propriedades de solução foi usado o software StatSoft Statistica. Na Figura 16 encontram-se os efeitos principais e o diagrama de Pareto para a condutividade do estudo amplo.

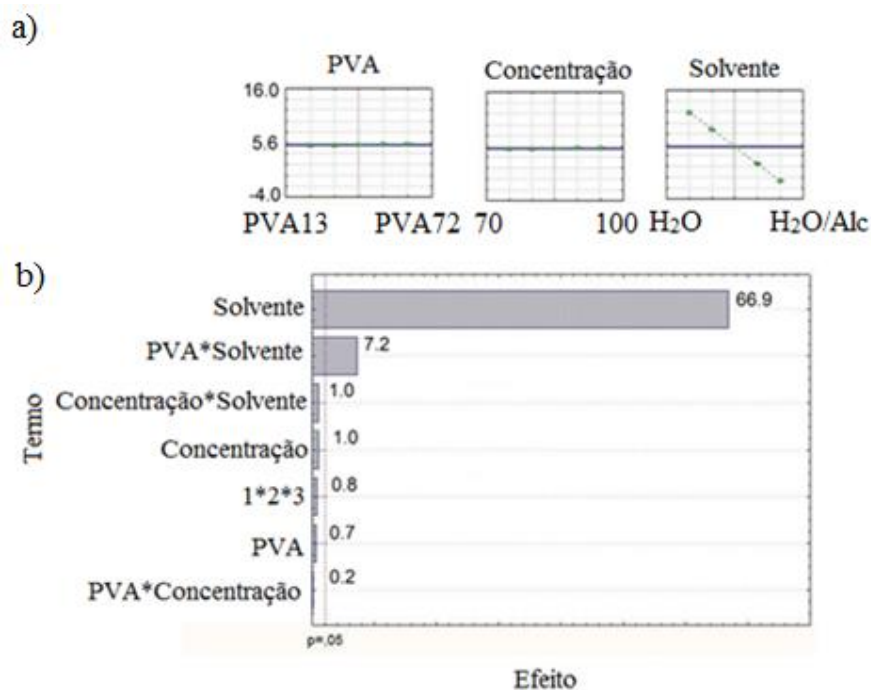


Figura 16 – Respostas para condutividade das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto 1*2*3 – PVA * Concentração * Solvente

Pela Tabela 8 observa-se uma condutividade inferior para as soluções com solventes água/álcool quando comparadas com a mesma composição dissolvida em água pura. O resultado é confirmado pela Figura 16a, onde observa-se que o efeito principal ocorre apenas para o solvente. Já pelo diagrama de Pareto na Figura 16b observa-se que apenas o solvente e a interação entre o solvente e o PVA foram significativos. Este resultado pode ser explicado pela auto ionização de água, que apresenta condutividade maior quando pura em relação à sua mistura com álcool, o qual é um fluido não-ionizável (BETTELHEIM *et al.*, 2012). A adição de ZnAc na solução libera íons $ZnCH_3COO^+$ e $Zn(CH_3COO)_3^-$ (GLORDANO e DRUMMOND, 1991), de modo que houve um ligeiro aumento na condutividade da solução quando a concentração de ZnAc aumentou. Resultados similares já foram observados para

sistemas aquosos com NaCl (ZHANG *et al.*, 2005). No entanto, a análise estatística mostra que a faixa de concentração do ZnAc não tem nenhum efeito significativo. A viscosidade também pode ter um papel na elevação da condutividade das soluções cujo solvente era somente água quando comparados a mistura água/álcool, visto que essas soluções mostraram-se menos viscosas e a menor viscosidade facilita a mobilidade dos íons (LEÃO *et al.*, 2010). Reduções de condutividade em soluções aquosas que foram misturadas com etanol já foram observadas anteriormente (ZHANG *et al.*, 2005). Os coeficientes de dissociação do ZnAc em água e álcool não foram encontrados e, portanto, uma discussão maior desse fenômeno não pôde ser feita.

Na Figura 17 são apresentados os efeitos principais e o diagrama de Pareto para a viscosidade do estudo amplo.

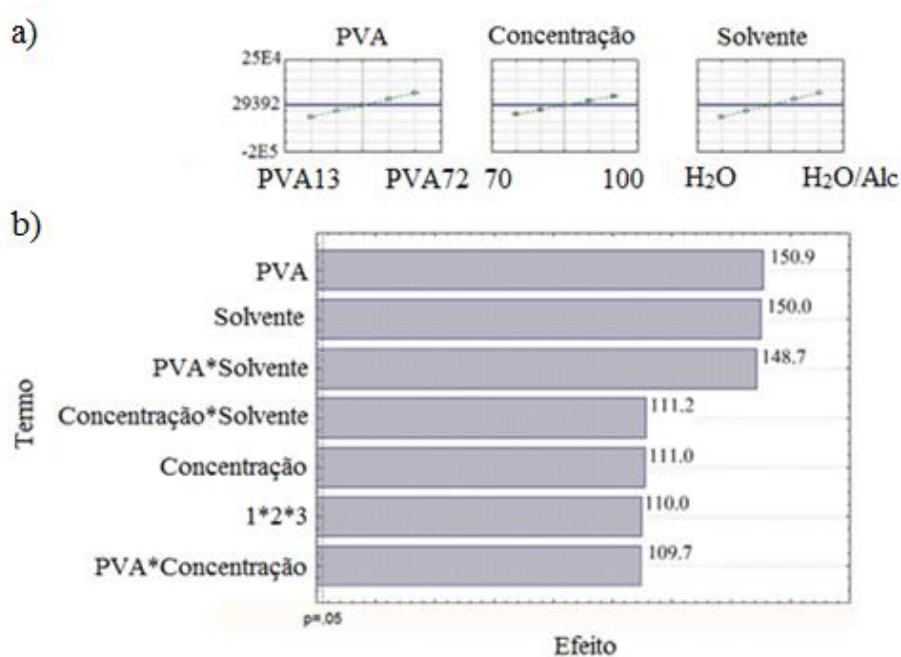


Figura 17 – Respostas para a viscosidade das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto

1*2*3 – PVA * Concentração * Solvente

Pela Tabela 8 observa-se um aumento na viscosidade ao se aumentar a massa molar do polímero. Este resultado foi observado anteriormente para polímeros com um elevado grau de hidrólise, como é o caso do PVA (KOSKI *et al.*, 2004). A viscosidade aumentou à medida que as concentrações de PVA e ZnAc aumentaram, como esperado. A viscosidade também foi mais elevada para as soluções com solvente água/álcool, tanto que resultou na formação de

um gel para a amostra P72/100-100/H₂O/Alc. Os grupos hidroxila presentes no PVA produzem fortes ligações de hidrogênio, tanto inter como intramoleculares (ARANHA *et al.*, 2001), que causam um inchamento das cadeias poliméricas na solução (KOSKI *et al.*, 2004). Estas ligações de hidrogênio também vão ocorrer com o solvente e como o álcool tem uma molécula maior do que a água o inchaço será maior, o que pode aumentar a viscosidade. Contudo, alguns trabalhos de eletrofição de PVA, dissolvidos tanto em água quanto numa mistura água/etanol nas proporções 97/3 até 85/15, não observaram aumento na viscosidade da solução (ZHANG *et al.*, 2005), porém a massa molar do PVA não foi informada no trabalho para comparação. O ZnAc também pode formar ligações secundárias com o oxigênio devido à presença do Zn (FISPQ, 2012), de modo que ele também poderá formar ligações com o álcool, causando também um inchamento das cadeias poliméricas. Estas observações foram confirmadas pela Figura 17a, onde observa-se que todas as variáveis afetam os valores de viscosidade. Pelo diagrama de Pareto na Figura 17b observa-se que todas as variáveis bem como suas interações são significativas.

Na Figura 18 são apresentados os efeitos principais e o diagrama de Pareto para a tensão superficial do estudo amplo.

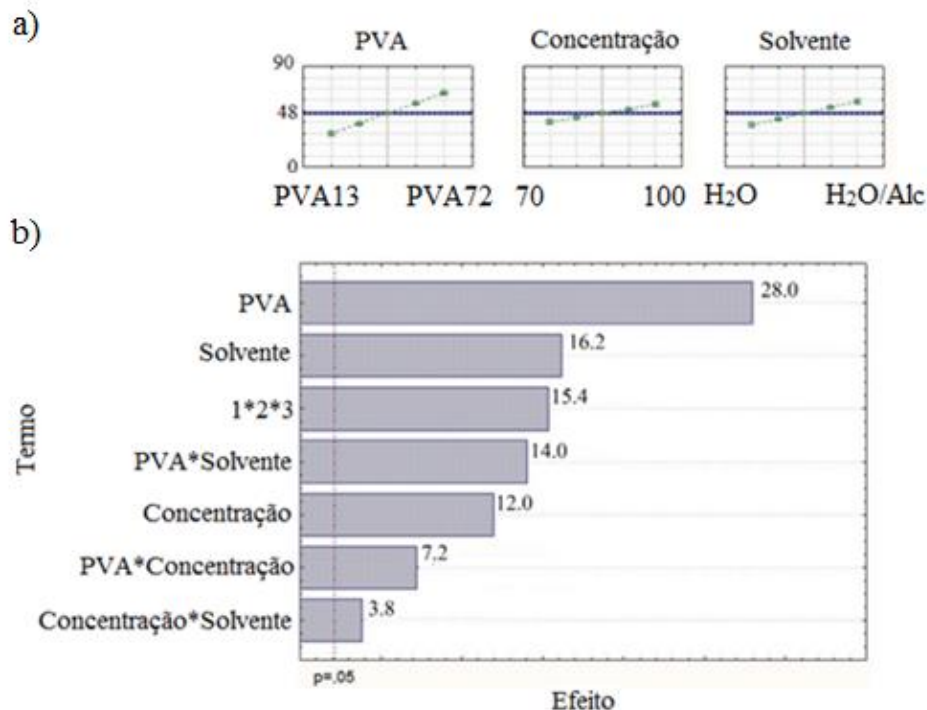


Figura 18 – Respostas para a tensão superficial das soluções – Estudo amplo – (a) efeitos principais (Concentração: 70mg – 100mg) e (b) diagrama de Pareto

1*2*3 – PVA * Concentração * Solvente

A Tabela 8 e a Figura 18 mostram que a tensão superficial foi significativamente influenciada por todas as variáveis e suas interações, ou seja, o aumento da massa molar do polímero, a concentração dos formadores de fibra e o solvente, aumentaram a tensão superficial da solução, tanto que para a composição P72/100-100/H₂O/Alc a medição não foi possível por causa da alta viscosidade. Embora a viscosidade e a tensão superficial não tenham uma relação direta (CARVALHO *et al.*, 2011), o comportamento observado para a tensão superficial foi similar ao da viscosidade. A massa molar mais elevada de um polímero também aumenta sua tensão superficial, como observado para o poli (isobutil) (LEGRAND e GAINES, 1969). Isto também foi observado para as soluções feitas com P72 quando comparadas com as feitas com P13. Para soluções feitas com etanol, a alta quantidade de ligações de hidrogênio e uma maior interação molecular tanto com o PVA quanto com o ZnAc podem ter sido as responsáveis pelo aumento da tensão superficial, embora trabalhos na literatura relatem que a adição de etanol numa solução de PVA puro não gera um aumento significativo da tensão superficial da solução (ZHANG *et al.*, 2005), infelizmente a massa molar do PVA nesse trabalho não foi informada para efeito de comparação.

5.1.1.1. Eletrofição e calcinação

Durante a eletrofição os seguintes comportamentos foram observados: as amostras P13/70-70/H₂O e P13/70-70/H₂O/Alc apresentaram viscosidade muito baixa e não alcançaram a folha de alumínio, gotejando antes de atingir a placa coletora. As amostras P13/100-100/H₂O e P13/100-100/H₂O/Alc não formaram uma membrana homogênea sobre a folha, espalhando-se ao redor do equipamento. As amostras P72/70-70/H₂O e P72/70-70/H₂O/Alc formaram uma membrana visivelmente uniforme, mas para a amostra P72/70-70/H₂O/Alc o processo de eletrofição teve de ser interrompido frequentemente devido à obstrução da agulha provocada pela alta viscosidade da solução. Para a amostra P72/100-100/H₂O a água não dissolveu completamente o PVA e o ZnAc, deixando um resíduo no fundo do recipiente. Este comportamento pode ser explicado pelo elevado grau de hidrólise do PVA, a alta concentração de hidroxilas no polímero produz ligações inter e intramoleculares que impedem sua dissolução (JUNIOR e DEBACHER, 2006). A amostra P72/100-100/H₂O/Alc tornou-se viscosa demais tornando a eletrofição impossível. Portanto, as amostras P72/100-100/H₂O e P72/100-100/H₂O/Alc não foram eletrofiadas.

Embora as diferentes condições de eletrofiação tenham promovido uma maior ou menor quantidade de fibras depositadas sobre o papel alumínio, seu aspecto foi praticamente o mesmo, uma membrana na cor branca que após a calcinação se tornou mais quebradiça. As membranas antes e depois da calcinação são apresentadas na Figura 19.

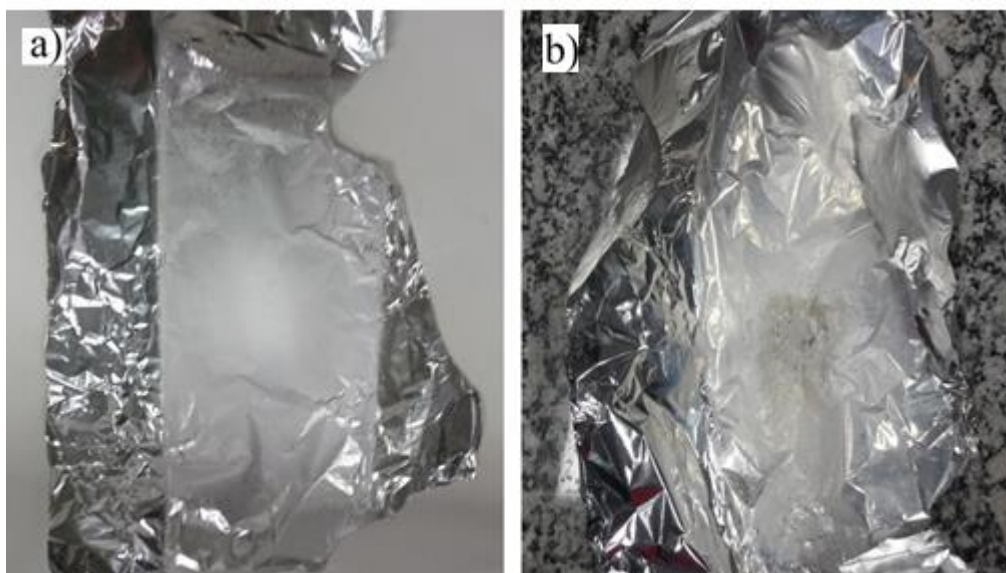


Figura 19 – Membranas a) antes da calcinação e b) depois da calcinação

Após a eletrofiação, a morfologia das membranas foi avaliada por MEV, as imagens são apresentadas na Figura 20. As amostras P13/100-100/H₂O e P13/100-100/H₂O/Alc formaram apenas partículas enquanto as amostras P72/70-70/H₂O e P72/70-70/H₂O/Alc formaram fibras. Para as duas primeiras amostras, a comparação com o seu homólogo contendo 70 mg/mol de P13 e ZnAc, os valores de viscosidade mais elevados podem ter estabilizado o cone de Taylor e permitido a eletrofiação. No entanto, para a eletrofiação, há um valor crítico de viscosidade que permite o início da formação de fibras ao invés de contas (VALLEJOS *et al.*, 2012), o que pode explicar as gotas formadas. A amostra P72/70-70/H₂O mostrou valores de viscosidade semelhantes aos da amostra P13/100-100/H₂O, mas os valores de tensão superficial foram maiores. A combinação de tensão superficial, viscosidade e densidade de carga elétrica no jato eletrofiado são necessários para levar a formação de fibras (RENEKER e CHUN, 1996), de modo que, nesse caso, o aumento da tensão superficial foi o fator que provavelmente contribuiu para a formação das fibras. Para a amostra P72/70-70/H₂O/Alc, a formação de fibras foi possível, mas a alta viscosidade tornou o processo extremamente difícil.

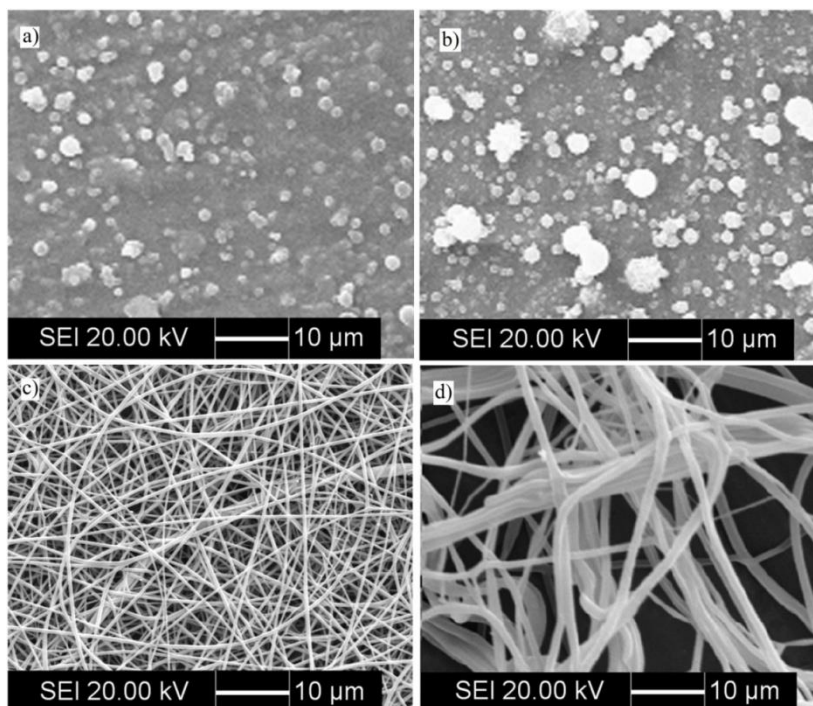


Figura 20 – Imagens MEV das membranas após a eletrospiação. a) P13/100-100/H₂O; b) P13/100-100/H₂O/Alc; c) P72/70-70/H₂O; d) P72/70-70/H₂O/Alc

As amostras que formaram fibras foram então calcinadas. Na Figura 21 são apresentadas as imagens MEV para as membranas após calcinação. Nota-se que as amostras P72/70-70/H₂O e P72/70-70/H₂O/Alc preservaram a morfologia de fibras e mantiveram a estabilidade dimensional.

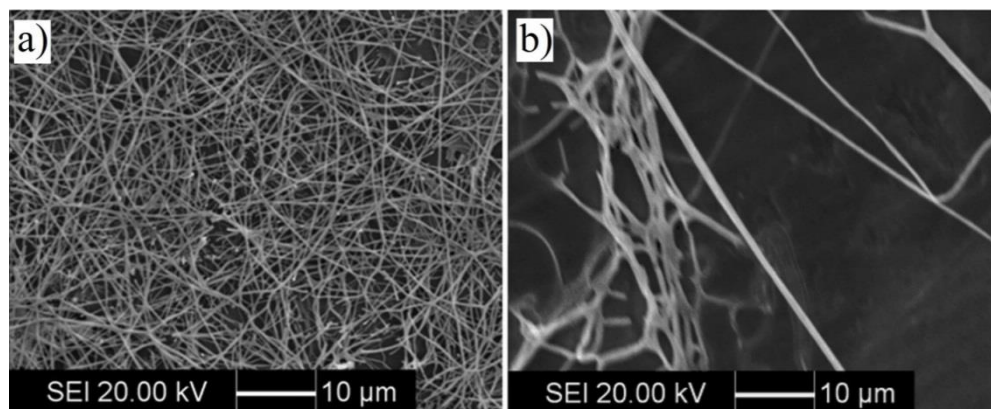


Figura 21 – Imagens MEV para as membranas após a calcinação. a) P72/70-70/H₂O; b) P72/70-70/H₂O/Alc

Pela Figura 21b observa-se uma pequena quantidade de fibras para a amostra P72/70-70/H₂O/Alc quando comparada a Figura 21a. Durante a evaporação do solvente, na ponta da agulha, a concentração de polímero aumenta, o que leva a um aumento da viscosidade local que pode obstruir o fluxo da agulha. Este fenômeno foi observado anteriormente para outras soluções poliméricas quando o solvente evapora antes do início da eletrofiação (RAMAKRISHNA *et al.*, 2005).

5.1.1.2. Difração de Raios-X

Análises de DRX foram feitas para o ZnAc, P13, P72 e para as amostras que formaram fibras antes e depois da calcinação. As curvas de DRX são apresentadas na Figura 22. Para ambos os tipos de PVA os padrões foram semelhantes e as curvas estão sobrepostas. Como todas as amostras foram analisadas sobre uma folha de alumínio, uma folha de alumínio em branco também foi analisada para subtração dos picos de alumínio. As curvas DRX na Figura 22 já são as curvas com os picos de alumínio subtraídos.

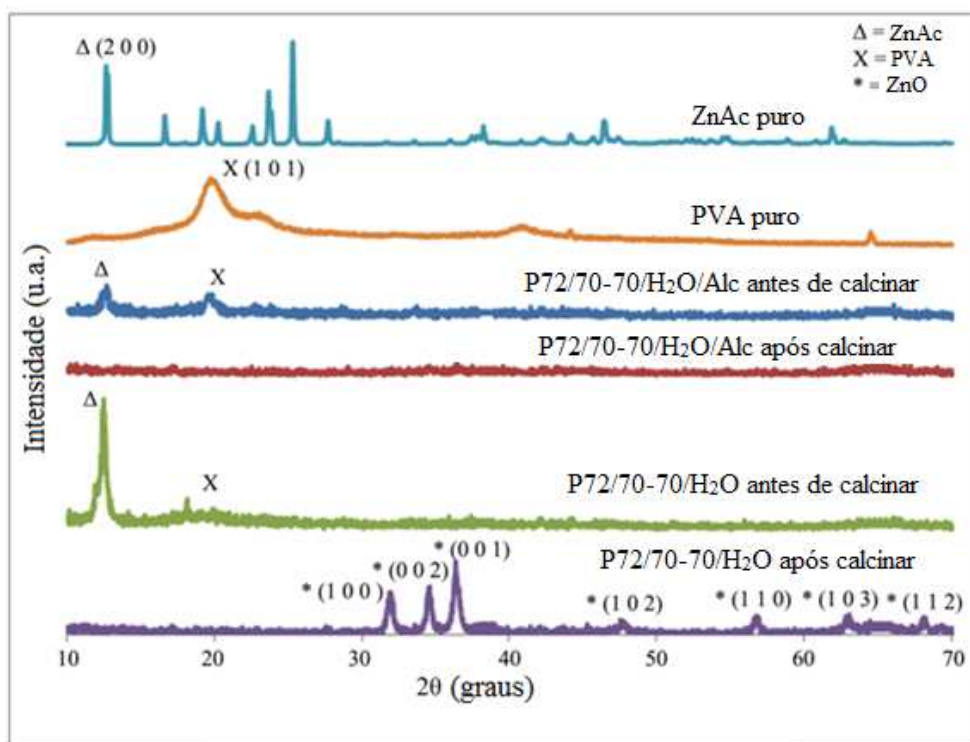


Figura 22 – Difratomogramas das amostras no estudo específico

Pela Figura 22 observam-se os picos relacionados ao ZnAc. O pico $2\theta = 12,5^\circ$ em relação ao plano (2 0 0) (MORRIS *et al.*, 1981) foi observado em todas as amostras antes

da calcinação, conforme mostrado nos difratogramas das amostras P72/70-70/H₂O/Alc antes de calcinar e P72/70-70/H₂O antes de calcinar, indicando a presença de ZnAc. Pela Figura 22 observa-se também o pico relacionado ao plano (1 0 1) do PVA em $2\theta = 20^\circ$ (YANG *et al.*, 2004). Este pico também é observado nas amostras P72/70-70/H₂O/Alc antes de calcinar e P72/70-70/H₂O antes de calcinar. Após a calcinação, os picos do ZnAc e do PVA desapareceram como observado nos difratogramas P72/70-70/H₂O/Alc após calcinar e P72/70-70/H₂O após calcinar. As fibras obtidas a partir da amostra P72/70-70/H₂O após calcinar apresentam 7 picos que descrevem a estrutura de ZnO puro e estão associados com os respectivos planos cristalinos: $2\theta = 31,9^\circ$ (1 0 0), $34,6^\circ$ (0 0 2), $36,4^\circ$ (1 0 1), $47,6^\circ$ (1 0 2), $56,9^\circ$ (1 1 0), $63,0^\circ$ (1 0 3) e $68,1^\circ$ (1 1 2) (YANG *et al.*, 2004). Na amostra P72/70-70/H₂O/Alc após calcinar os picos não são detectados o que se justifica pela quantidade muito pequena de fibra, como observado na Figura 21b, o que pode ter sido insuficiente para a sensibilidade do equipamento de DRX.

5.1.1.3. Diâmetro das nanofibras

A partir das imagens MEV, foi determinado o diâmetro médio das fibras. Os valores são apresentados na Tabela 9.

Tabela 9 – Diâmetro das fibras antes e depois da calcinação para o estudo amplo

Amostra *	Diâmetro médio das fibras antes da calcinação (nm)	Diâmetro médio das fibras após a calcinação (nm)	Percentual de redução do diâmetro
P72/70-70/H ₂ O	407 ± 100	301 ± 93	26
P72/70-70/H ₂ O/Alc	1529 ± 719	959 ± 219	37

*Nomenclatura estudo amplo – PVA(Massa Molar)/Concentração de PVA e ZnAc/Solvente

Analisando as duas composições que formaram fibras (P72/70-70/H₂O e P72/70-70/H₂O/Alc) na Tabela 8 juntamente com os diâmetros da Tabela 9, é possível notar que, antes da calcinação, o aumento da condutividade e redução da viscosidade resultou numa redução no diâmetro das nanofibras. Resultados similares foram observados na eletrofição de PLA (JUN *et al.*, 2003) onde diâmetros que variam entre 100 a 2400 nm foram obtidos com condutividades que variavam de 0,050 a 0,034 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e viscosidades que variavam de

3,28 a 127,68 mPa.s. A redução na viscosidade resultou numa redução no diâmetro das fibras também na eletrofição de poliamida (UPPATHAM *et al.*, 2004), já que com uma menor viscosidade, durante a eletrofição, leva a uma menor resultante de forças no jato eletrofiado, o que pode levar a uma redução no diâmetro do jato e consequentemente das fibras, neste caso o diâmetro de nanofibras variaram entre 100 e 400 nm, diâmetros semelhantes aos obtidos nesse trabalho.

Pela Tabela 9 observa-se que, após a calcinação, houve a redução do diâmetro médio tanto na amostra P72/70-70/H₂O quanto na amostra P72/70-70/H₂O/Alc, de 26% e 37%, respectivamente. Essa redução ocorreu devido à remoção de PVA e a conversão do ZnAc em ZnO, visto que o ZnO possui uma densidade maior que o ZnAc, tendo assim um volume ocupado menor. O fato dessa redução de diâmetro ter sido ligeiramente diferente entre as amostras P72/70-70/H₂O e P72/70-70/H₂O/Alc pode ter ocorrido por imprecisões na medição dos diâmetros ou mesmo pelas imagens selecionadas para essas medições, as medições apresentam uma alta dispersividade que também pode ter influenciado no resultado final. Também vale ressaltar o fato de, embora as nanofibras tenham parecido sólidas nas imagens da Figura 21, elas podem ter adquirido alguma porosidade. De qualquer modo, é possível concluir que a amostra P72/70-70/H₂O possui um diâmetro de fibra muito menor e com menor desvio antes e após a calcinação do que a amostra P72/70-70/H₂O/Alc. A redução do diâmetro de fibras após a calcinação já foi relatada para outros sistemas, como PVP/TiO₂ (LI *et al.*, 2006).

A partir das observações do estudo amplo, pode-se concluir que a amostra P72/70-70/H₂O foi a que apresentou o menor diâmetro de nanofibras após a calcinação com a menor variação, de modo que essa composição foi a escolhida para um estudo mais específico acerca dos parâmetros de solução.

5.1.2. Estudo específico

Nessa etapa, foram variadas as concentrações de PVA e ZnAc para a amostra P72/70-70/H₂O, de modo a estudar como as propriedades da solução seriam afetadas por essa mudança. Na Figura 23 são apresentados os principais efeitos e o diagrama de Pareto para a condutividade do estudo específico.

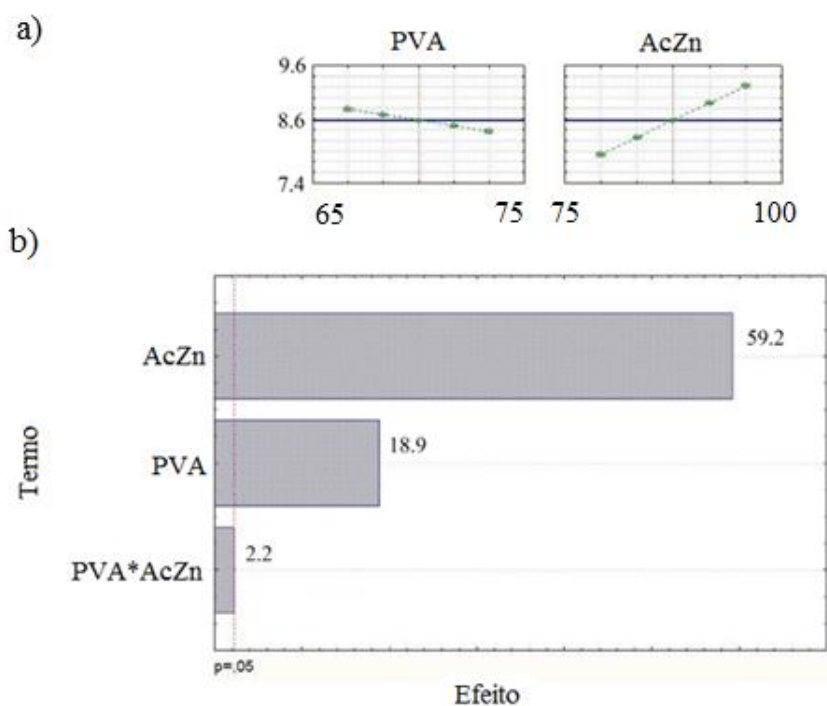


Figura 23 – Respostas para a condutividade das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto

Como pode ser visto na Tabela 8, um aumento na concentração ZnAc aumenta a condutividade, ao passo que para o PVA, o efeito foi o oposto, embora menos pronunciado. Esse efeito também foi observado na Figura 23a. O diagrama de Pareto na Figura 23b mostra que as concentrações de ZnAc e de PVA são significativas. O ZnAc é um sal e, portanto, um aumento na condutividade é esperado com o aumento de sua concentração, como observado para as amostras. Já o aumento da concentração de PVA leva a um aumento na viscosidade, o que reduz a mobilidade dos íons na solução (LEÃO *et al.*, 2010), explicando a redução da condutividade, porém numa escala menor. Essas mesmas tendências já foram observadas para sistemas de PVA em água (ZHANG *et al.*, 2005).

Na Figura 24 são apresentados os principais efeitos e o diagrama de Pareto para a viscosidade das soluções do estudo específico.

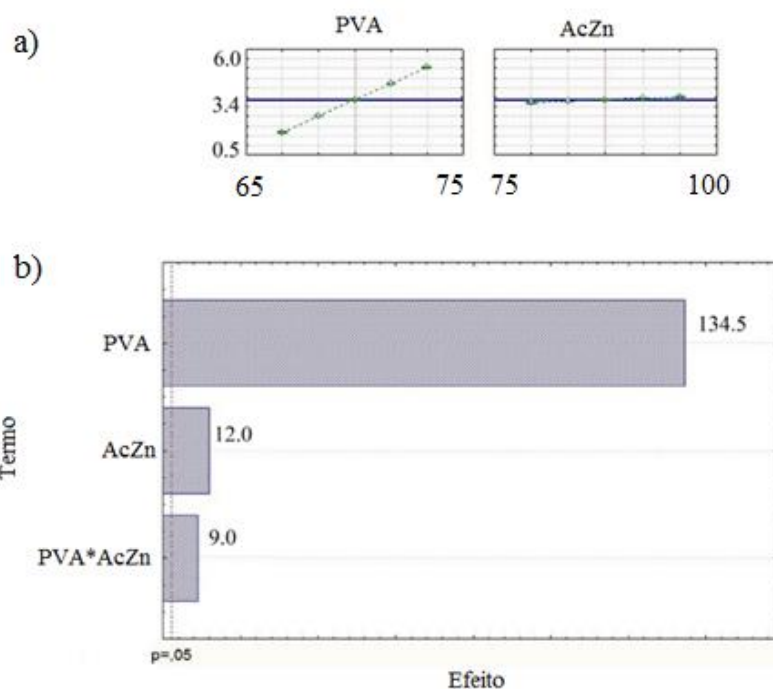


Figura 24 – Respostas para a viscosidade das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto

Pela Tabela 8 observa-se que a viscosidade aumenta com o aumento da concentração de PVA e ZnAc, sendo mais pronunciada para o PVA. A análise estatística dos efeitos principais, apresentada na Figura 24a, mostra claramente este comportamento. Além disso, o diagrama de Pareto, na Figura 24b, observa-se que as duas variáveis e suas interações são significativas. Espera-se que o aumento da concentração de PVA na mistura leve a um aumento da viscosidade. Por outro lado o ZnAc liberta íons $\text{ZnCH}_3\text{COO}^+$ e $\text{Zn}(\text{CH}_3\text{COO})_3^-$ na solução (GLORDANO e DRUMMOND, 1991) o que pode formar ligações secundárias com os grupos hidroxila do PVA, que conduziriam a um ligeiro aumento na viscosidade. Zhang *et al.* (2005) estudaram sistemas de PVA e NaCl em água encontrando a mesma tendência de aumento da viscosidade ao se aumentar a quantidade de PVA, porém eles não observaram um aumento de viscosidade com o aumento de NaCl.

Na Figura 25 são apresentados os principais efeitos e o diagrama de Pareto para a tensão superficial do estudo específico.

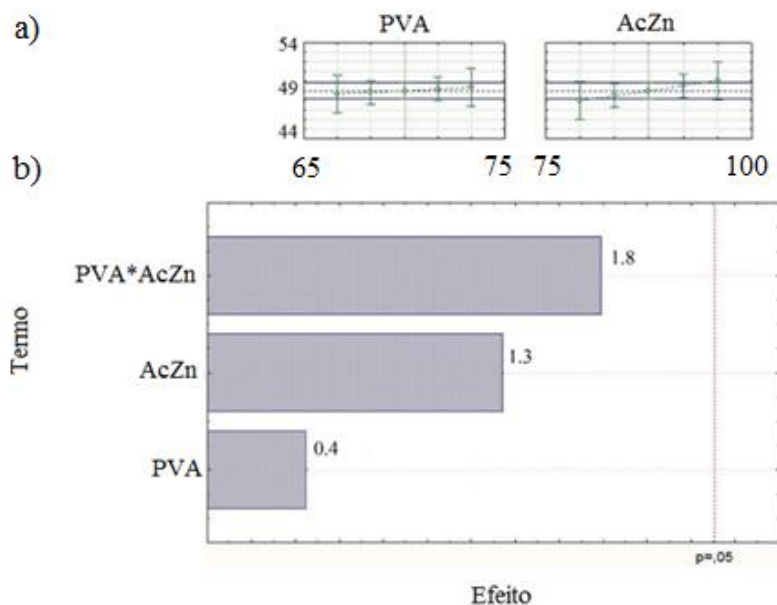


Figura 25 – Respostas para a tensão superficial das soluções – Estudo específico – (a) efeitos principais (PVA: 65 mg – 75 mg e ZnAc: 75 mg – 100 mg) e (b) diagrama de Pareto

A Figura 25a e Figura 25b indicam que não houve nenhum efeito significativo nas concentrações de PVA e ZnAc sobre a tensão superficial. O aumento da concentração de PVA não leva necessariamente a uma variação na tensão superficial da solução, embora aumente sua viscosidade. Este fenômeno já foi observado anteriormente (ZHANG *et al.*, 2005) onde um aumento de 30% na massa de PVA adicionada a uma solução aquosa não apresentou variação na tensão superficial da mesma, embora tenha aumentado sua viscosidade. Neste mesmo trabalho de Zhang *et al.* (2005) houve a adição de um sal (NaCl) a uma solução aquosa de PVA, não sendo observadas variações na tensão superficial da solução final, o mesmo resultado foi observado para o sal utilizado nesse trabalho (ZnAc).

5.1.2.1. Eletrofiação e calcinação

As soluções do estudo específico passaram pelo mesmo processo de eletrofiação da etapa de estudo amplo. Todas as soluções eletrofiadas formaram uma membrana sobre a folha de alumínio. Estas membranas foram examinadas por MEV, e na Figura 26 são apresentadas as imagens obtidas.

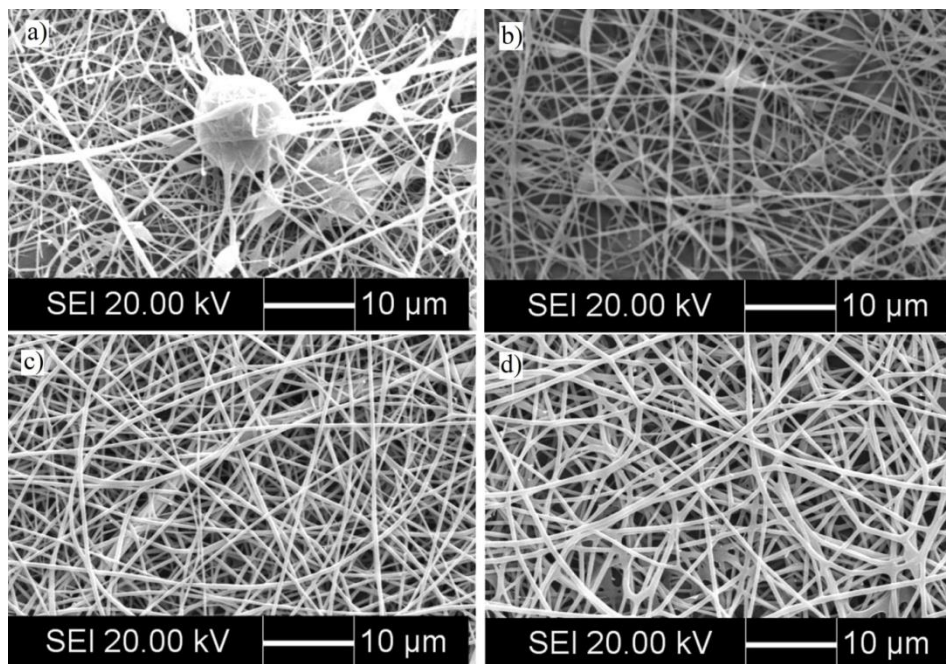


Figura 26 – Imagens MEV das membranas após a eletrospiação – Estudo específico – a) P72/65-75/H₂O; b) P72/65-100/H₂O; c) P72/75-75/H₂O; d) P72/75-100/H₂O

Como observa-se na Figura 26, todas as soluções formaram fibras apesar das imperfeições detectadas nas amostras P72/65-75/H₂O e P72/65-100/H₂O. Comparando estas amostras ao P72/70-70/H₂O, que no estudo amplo formou fibras sem imperfeições, os valores de condutividade e tensão superficial foram semelhantes, porém os valores de viscosidade foram menores. Já foi relatado que soluções com baixa viscosidade podem gerar nanofibras com contas (MCKEE *et al.*, 2004), resultado observado nas figuras Figura 26a e Figura 26b.

Na Figura 27 são apresentadas as imagens MEV das membranas do estudo específico após a calcinação. Comparando-se os pares P72/65-75/H₂O - P72/75-75/H₂O e P72/65-100/H₂O - P72/75-100/H₂O, observa-se que as soluções com maior concentração de PVA produziram fibras contínuas após a calcinação. Já as amostras P72/65-75/H₂O e P72/65-100/H₂O mostraram imperfeições antes da calcinação que se mantiveram após o processo de calcinação. Ainda que seja possível observar algumas fibras nessas amostras (Figura 27a e Figura 27b) a formação de aglomerados é predominante, indicando que as imperfeições antes da calcinação foram cruciais para a não manutenção da morfologia fibrosa nessas amostras após a calcinação.

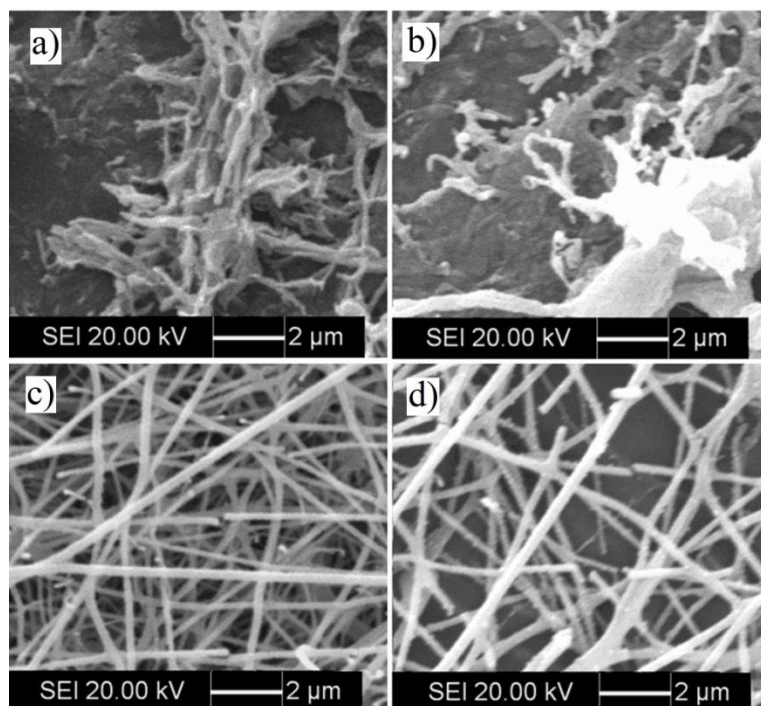


Figura 27 – Imagens MEV para as membranas após a calcinação – Estudo específico – a) P72/65-75/H₂O; b) P72/65-100/H₂O; c) P72/75-75/H₂O; d) P72/75-100/H₂O

O diâmetro médio das fibras foi determinado utilizando-se as Figura 26 e Figura 27. Os valores são apresentados na Tabela 10. Antes da calcinação, o aumento na concentração de PVA levou a um aumento do diâmetro médio das fibras, o que pode ser explicado pela maior viscosidade que estabilizou o jato na eletrofiação, fenômeno já observado para nanofibras de poliéster (FORMO *et al.*, 2009) e poliamida (UPPATHAM *et al.*, 2004). O aumento na concentração de ZnAc não causou alterações significativas no diâmetro das fibras, embora o desvio padrão tenha ficado ligeiramente menor. Resultados semelhantes foram observados para soluções POE, contendo um polieletrólito o diâmetro das nanofibras se tornou mais homogêneo (JACOBS *et al.*, 2010). No entanto, esperava-se que o aumento da condutividade gerasse um diâmetro menor, devido ao maior alongamento da gota provocada pela maior carga elétrica na solução, no entanto, os resultados não mostram este comportamento.

Tabela 10 – Diâmetro das fibras antes e depois da calcinação para o estudo específico

Amostra *	Diâmetro médio das fibras antes da calcinação (nm)	Diâmetro médio das fibras após a calcinação (nm)	Percentual de redução do diâmetro (%)
P72/65-75/H ₂ O	400 ± 236	-	-
P72/65-100/H ₂ O	388 ± 139	-	-
P72/75-75/H ₂ O	450 ± 247	169 ± 56	62
P72/75-100/H ₂ O	467 ± 117	265 ± 87	42

*Nomenclatura Estudo Específico – PVA(Massa Molar)/Concentração PVA-ZnAc/Solvente usado

Pela Tabela 10 observa-se que após a calcinação há uma redução no diâmetro médio das nanofibras devido à remoção de PVA. Além disso, o diâmetro das nanofibras aumentou ao aumentar a concentração de ZnAc em solução, e o percentual de redução foi menor, o que pode ser associado à maior quantidade de ZnAc presente nas nanofibras que foram convertidas a ZnO.

Embora as condições da eletrofição variem bastante entre os demais trabalhos na literatura que fizeram nanofibras de ZnO por eletrofição, o diâmetro encontrado nesses trabalhos variou de 150 nm (YANG *et al.*, 2004) até 385 nm (WU e PAN, 2006), resultados similares aos encontrados na Etapa I.

5.1.2.2. Difração de Raios-X

Foram feitas análises de DRX para as quatro composições do estudo específico. As curvas de DRX são apresentadas na Figura 28.

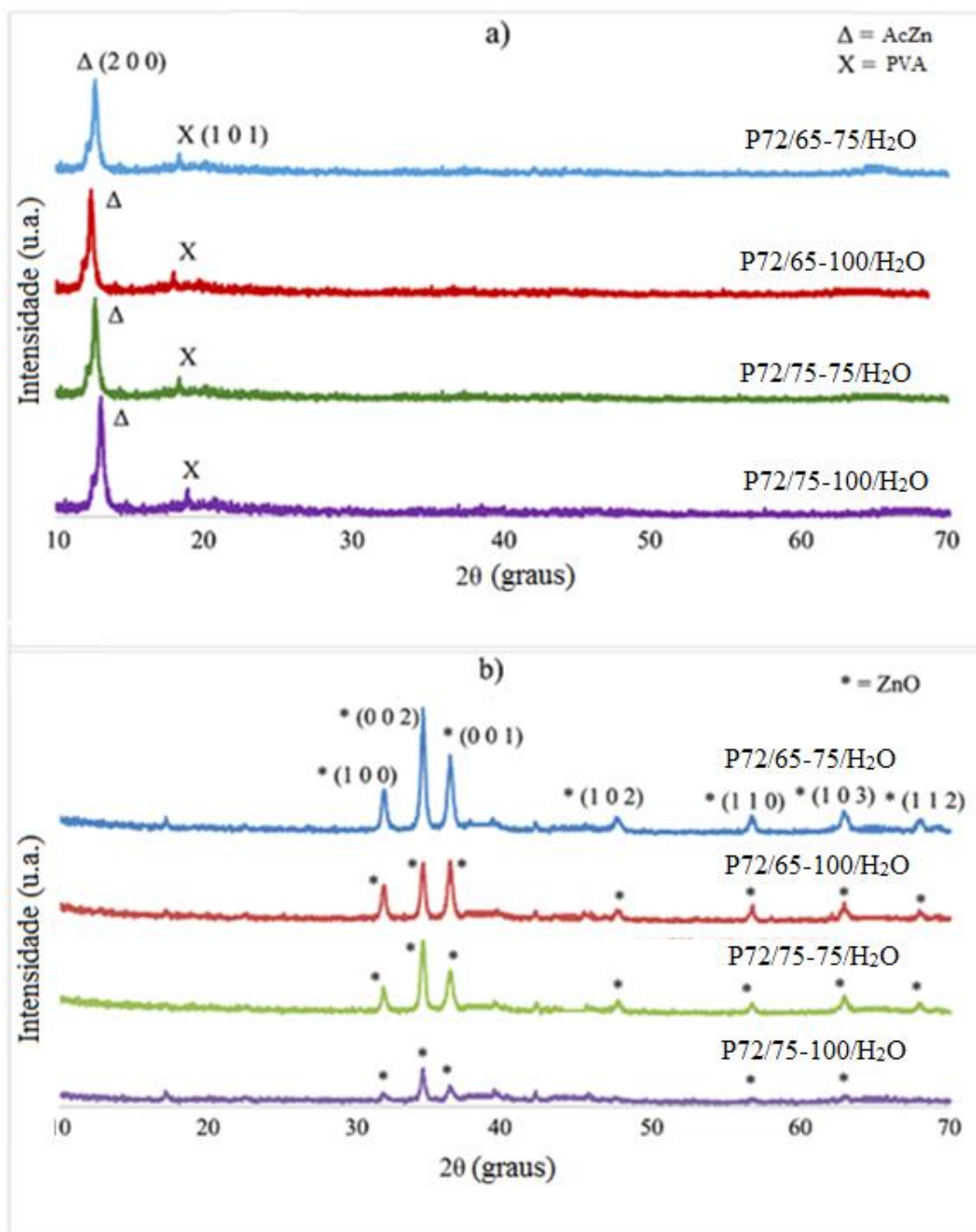


Figura 28 – Difratomogramas das amostras do estudo específico (a) antes e (b) após a calcinação

As amostras apresentaram difratogramas semelhantes ao do estudo amplo, isto é, antes de calcinação dois picos foram evidentes, um em $2\theta = 12,5^\circ$ referindo-se ao ZnAc (MORRIS *et al.*, 1981) e um em $2\theta = 20^\circ$ relacionado ao PVA (YANG *et al.*, 2004). Após a calcinação esses picos desapareceram e 7 picos associados à estrutura de ZnO foram observados (YANG *et al.*, 2004).

Por apresentar a morfologia mais homogênea e menor diâmetro a composição P72/75-75/H₂O foi a escolhida para a Etapa II.

5.2. Etapa II – Parâmetros de processo

As Tabelas Tabela 6 e Tabela 7 mostram as formulações que foram utilizadas para a Etapa II. Nessa etapa, primeiramente, foi preciso entender qual condição de calcinação permitiria a formação de ZnO. Para isso, difratogramas de todos os grupos presentes na Tabela 7 foram obtidos e são apresentados na Figura 29. Como todas as amostras apresentaram curvas parecidas apenas uma de cada é representada na Figura 29.

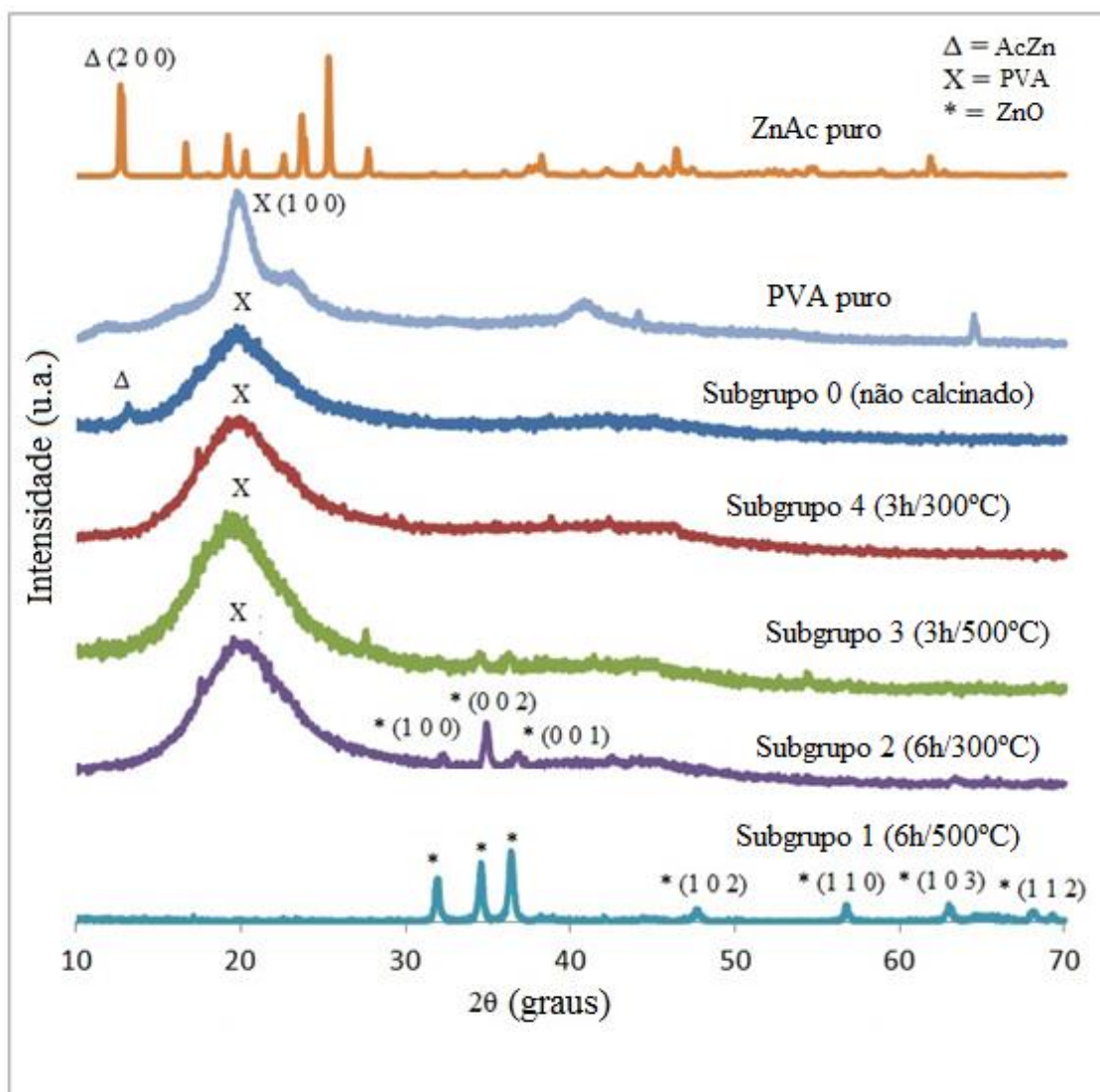


Figura 29 – Membranas após a eletrofiação para a etapa II

Na Figura 29 pode-se observar os picos relacionados ao ZnAc. O pico $2\theta = 12,5^\circ$ relacionado com o plano (2 0 0) do ZnAc (MORRIS *et al.*, 1981) foi observado em todas as amostras antes da calcinação, conforme pode ser visto na curva do Subgrupo 0, indicando a presença deste componente. Pela Figura 29 observa-se também o pico do PVA relacionado ao plano (1 0 1) em $2\theta = 20^\circ$ (YANG *et al.*, 2004). Pelo difratograma das amostras do Subgrupo 2 pode-se observar 3 picos e no difratograma do Subgrupo 1, 7 picos que descrevem a estrutura do ZnO puro e que estão associados com os respectivos planos cristalinos: $2\theta = 31,9^\circ$ (1 0 0), $34,6^\circ$ (0 0 2), $36,4^\circ$ (1 0 1), $47,6^\circ$ (1 0 2), $56,9^\circ$ (1 1 0), $63,0^\circ$ (1 0 3) e $68,1^\circ$ (1 1 2) (YANG *et al.*, 2004). No entanto, no Subgrupo 2, esses picos aparecem juntamente com o do PVA, revelando um material intermediário que não é ZnO puro. Os difratogramas dos Subgrupos 3 e 4 exibem apenas o pico de PVA em $2\theta = 20^\circ$, o que indica que 3 horas de calcinação não foram suficientes para a remoção completa do polímero. Os picos de ZnAc e PVA desapareceram completamente apenas no Subgrupo 1, indicando que os parâmetros de calcinação aqui utilizados são os únicos capazes de remover completamente o PVA e promover a conversão completa do ZnAc em ZnO. Resultados semelhantes foram observados anteriormente para esse sistema de ZnAc (YANG *et al.*, 2004), onde curvas TG-DTA mostraram picos exotérmicos em torno de 333, 419 e 463 °C para a decomposição do PVA e ZnAc. A formação de ZnO foi confirmada por FTIR para a calcinação a 700°C durante 5 h, condições um pouco superiores as usadas nesse trabalho.

Como observado nos difratogramas da Figura 29, apenas as amostras do subgrupo 1 levaram ao ZnO puro. Por esse motivo imagens MEV dos subgrupos 2, 3 e 4 não foram feitas. As imagens MEV das composições antes de calcinação (subgrupo 0) são apresentadas na Figura 30 e após a calcinação (subgrupo 1) na Figura 31.

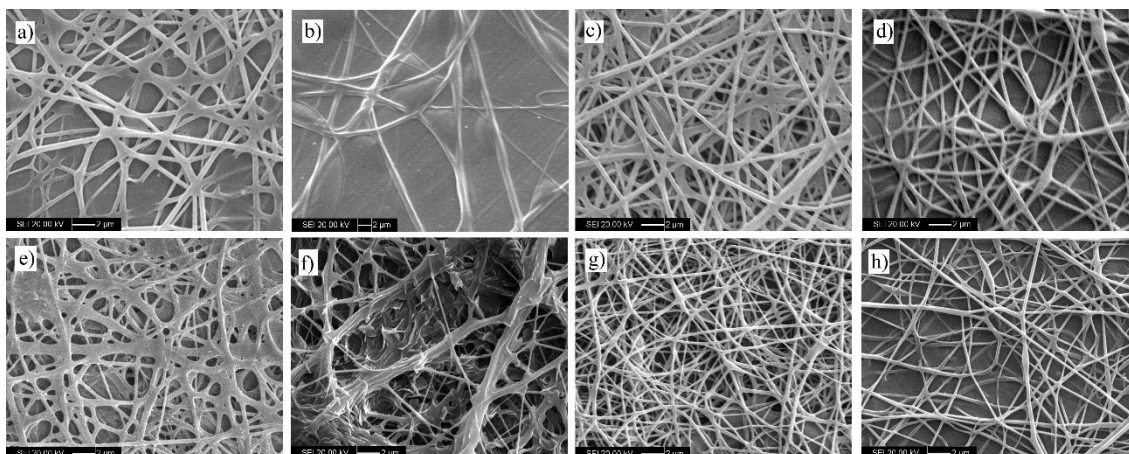


Figura 30 – Imagens MEV do subgrupo 0. Composições: a) A₀(15cm/0,0388mL/min/22kV), b) B₀(15cm/0,0388mL/min/17kV), c) C₀(15cm/0,0194mL/min/22kV), d) D₀(15cm/0,0194mL/min/17kV), e) E₀(10cm/0,0388mL/min/22kV), f) F₀(10cm/0,0388mL/min/17kV), g) G₀(10cm/0,0194mL/min/22kV), h) H₀(10cm/0,0194mL/min/17kV).

Na Figura 30 observa-se a morfologia das fibras obtidas por MEV. A composição B₀ (maior distância do coletor, maior vazão e menor voltagem) resultou em uma pequena quantidade de fibras. Maiores distâncias na eletrofiação levam a uma menor corrente elétrica (THERONA *et al.*, 2007). Além disso, maiores vazões levam a uma diminuição na densidade elétrica (FRIDRIKH *et al.*, 2003). Para a condição B₀ a combinação de parâmetros mostrou-se inadequada para levar a solução para o coletor. Resultados semelhantes foram observados para uma variedade de fibras poliméricas (SUN *et al.*, 2006). As nanofibras das composições A₀, E₀ e F₀ fundiram-se ou coalesceram, o que pode estar associado à presença de ZnAc. A adição de um sal em água leva a uma diminuição da pressão de vapor, o que pode atrasar a evaporação do solvente (RUSSELL, 1994) levando as fibras a estarem ainda úmidas ao atingirem o coletor, o que pode fazer com que elas coalesçam. Para as composições E₀ e F₀ este parece ser o caso, pois com a menor distância do coletor e maior vazão, somando-se a presença de sal que reduziu a capacidade do solvente evaporar, as fibras podem ter chegado ainda úmidas ao coletor. Já para a composição A₀, mesmo com a maior distância do coletor, a fusão das fibras foi observada, indicando que mesmo o maior tempo para a evaporação do solvente não foi suficiente para impedir que as fibras chegassem ainda úmidas ao coletor.

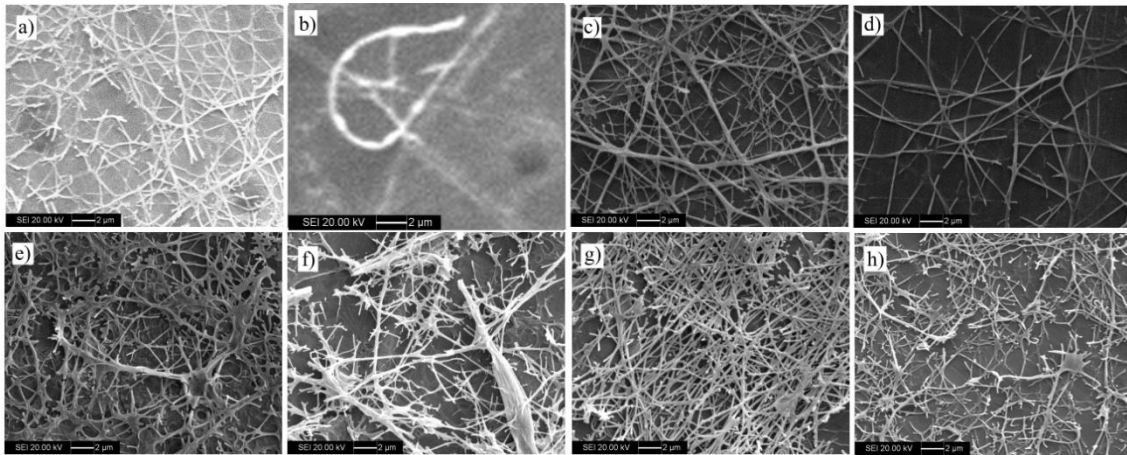


Figura 31 – Imagens MEV do subgrupo 1 (calcinado por 6h a 500°C). Composições: a) A₀ (15cm/0,0388mL/min/22kV), b) B₀ (15cm/0,0388mL/min/17kV), c) C₀ (15cm/0,0194mL/min/22kV), d) D₀ (15cm/0,0194mL/min/17kV), e) E₀ (10cm/0,0388mL/min/22kV), f) F₀ (10cm/0,0388mL/min/17kV), g) G₀ (10cm/0,0194mL/min/22kV), h) H₀ (10cm/0,0194mL/min/17kV).

Na Figura 31 são apresentadas as amostras após a calcinação. Todas as amostras mantiveram a morfologia de fibra, em maior ou menor grau. No entanto, devido aos parâmetros usados na eletrofiação, a quantidade de fibras para a composição B₁ foi muito baixa, o que provocou alguma dificuldade nas medições de diâmetro. Para as composições A₁, E₁ e F₁, que exibiram fibras fundidas antes da calcinação, tal como é apresentado na Figura 30a, Figura 30e e Figura 30f, a morfologia foi preservada mesmo com a presença de imperfeições.

Fazendo-se uso das figuras Figura 30 e Figura 31, os diâmetros e os desvios-padrão das amostras foram calculados e são apresentados na Tabela 11.

Tabela 11 – Diâmetro das fibras antes e após a calcinação

Amostra*	Diâmetro antes da calcinação – subgrupo 0 (nm)	Diâmetro após a calcinação – subgrupo 1 (nm)	Percentual de redução do diâmetro (%)
A	362 ± 105	257 ± 74	29
B	607 ± 280	271 ± 121	55
C	307 ± 88	233 ± 61	24
D	354 ± 91	209 ± 77	41
E	421 ± 167	273 ± 89	35
F	419 ± 342	344 ± 123	18
G	287 ± 79	189 ± 43	34
H	270 ± 92	184 ± 41	32

*Parâmetros de calcinação. Composições: A(15cm/0,0388mL/min/22kV), B(15cm/0,0388mL/min/17kV), C(15cm/0,0194mL/min/22kV), D(15cm/0,0194mL/min/17kV), E(10cm/0,0388mL/min/22kV), F(10cm/0,0388mL/min/17kV), G(10cm/0,0194mL/min/22kV) e H(10cm/0,0194mL/min/17kV).

Pela Tabela 11 observa-se que a redução média do diâmetro das fibras após a calcinação ficou entre 25-40%, com as composições B e F tendo valores acima ou abaixo disso, entretanto essas composições apresentaram os maiores desvios, o que pode ter interferido no resultado.

Para avaliar a influência das variáveis no diâmetro (distância do coletor, vazão e voltagem), antes e após a calcinação, os dados foram analisados utilizando-se o software Statistica StatSoft. Nas Figuras Figura 32 e Figura 33 são apresentados os efeitos principais e o diagrama de Pareto obtidos antes e após a calcinação, respectivamente.

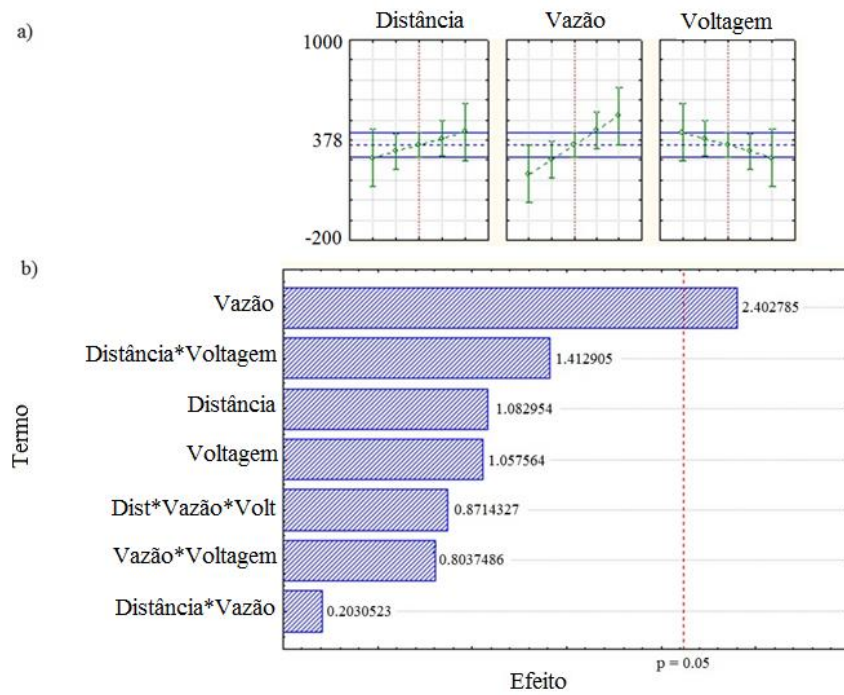


Figura 32 – Respostas para o diâmetro das fibras antes da calcinação – (a) efeitos principais e (b) diagrama de Pareto

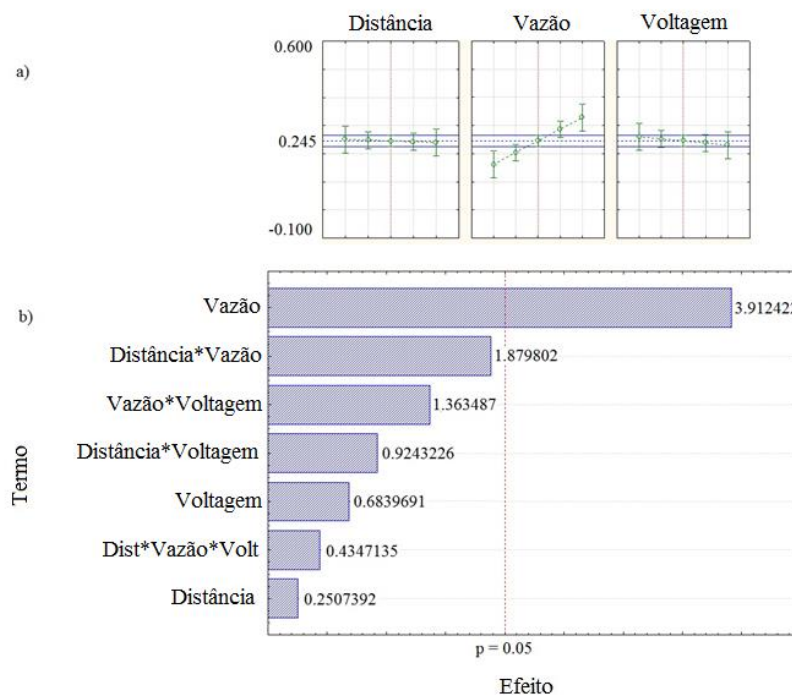


Figura 33 – Respostas para o diâmetro das fibras após a calcinação – (a) efeitos principais e (b) diagrama de Pareto

5.2.1. Efeito da distância do coletor

Para os pares de amostras que diferem apenas na distância do coletor antes da calcinação (A-E, B-F, C-G, D-H), na Figura 32a observa-se um pequeno aumento no diâmetro das fibras quando se aumenta a distância do coletor, enquanto na Figura 32b observa-se que a distância do coletor e suas interações não são parâmetros significativos. Este aumento foi observado anteriormente para o PVC (LEE *et al.*, 2002), PEO (CHANG *et al.*, 2008) e soluções PDLA (CUI *et al.*, 2007).

Independente de outros parâmetros, pequenas distâncias do coletor podem produzir fibras úmidas e levar a estruturas de contas, ou dependendo de quão úmidas elas estejam pode haver a fusão das fibras (BUCHKO *et al.*, 1999), o que explicaria o ligeiro aumento no diâmetro observado para as amostras com maior distância do coletor antes da calcinação, embora esses valores estejam dentro do intervalo de erro estatístico. Em relação ao diâmetro das fibras após a calcinação, os efeitos principais na Figura 33a indicam um comportamento similar aos efeitos principais da Figura 32a. Há uma exceção que é a distância do coletor, que tem sua tendência invertida, mas o intervalo de dados em ambos o caso está dentro do erro estatístico e, como trata-se do processo de calcinação, outros parâmetros podem estar envolvidos, como a possível porosidade da fibra. Já a Figura 33b mostra que nem a distância do coletor nem suas interações são significativas ao nível de significância de 5%. Quanto ao desvio padrão, pela Tabela 11 observa-se que esse desvio, tanto antes quanto depois da calcinação, foi superior para o par de B-F, provavelmente devido à maior quantidade de fibras fundidas.

5.2.2. Efeitos da vazão

Para os pares que diferem apenas na vazão (A-C, B-D, E-G, F-H) antes da calcinação, observa-se na Figura 32a que um aumento neste parâmetro promove um aumento no diâmetro de nanofibras, enquanto a Figura 32b confirma que a vazão é o único parâmetro significativo num intervalo de confiança de 5%. Uma maior vazão leva a uma diminuição na densidade elétrica da solução (FRIDRIKH *et al.*, 2003), o que torna mais difícil para a solução alcançar o coletor, como consequência, o estiramento da solução durante a eletrofiação será mais fraco e irá gerar fibras com diâmetros maiores. Este comportamento também foi observado para fibras de PDLA (CUI *et al.*,

2007) e de PS (MEGELSKI *et al.*, 2002), levando à formação de grânulos no PS quando a vazão aumentava muito.

Após a calcinação, como pode ser visto na Figura 33a, foi observado o mesmo comportamento para as fibras antes da calcinação, com um aumento no diâmetro médio das fibras ao se aumentar a vazão. Já pela Figura 33b observa-se que a vazão é o único parâmetro significativo.

5.2.3. Efeitos da voltagem

Para os pares que diferem apenas pela voltagem (A-B, C-D, E-F, G-H), antes da calcinação, pela Figura 32a observa-se um aumento de diâmetro das nanofibras quando a voltagem é reduzida. Já a Figura 32b indica que a voltagem e suas interações não são parâmetros significativos. O efeito de tensão é semelhante ao observado para a vazão, isto é, uma voltagem mais baixa irá reduzir a densidade elétrica na solução (FRIDRIKH *et al.*, 2003), o que leva a um aumento em diâmetro. O mesmo fenômeno foi observado para fibras de PS (MEGELSKI *et al.*, 2002). Em relação ao diâmetro da fibra, após a calcinação, a Figura 33a indica um pequeno aumento no diâmetro quando se reduz a voltagem enquanto pela Figura 33b observa-se que nem a voltagem ou suas interações são significativas.

Embora a composição G1 (10cm/0,0194mL/min/22kV/t6h/T500°C) tenha apresentado a melhor morfologia e o menor diâmetro na etapa II, eles não foram melhores do que a composição P72/75-75/H₂O apresentada na etapa I, de modo que a composição P72/75-75/H₂O manteve-se como a escolhida para a etapa III do projeto.

5.2.1. Etapa III – Fabricação do compósito de PLA e avaliação de propriedades

O ZnO foi confeccionado de acordo com os parâmetros da Etapa I (Parâmetros de solução: 75 mg/mL de PVA e ZnAc com água como solvente; Parâmetros de processo: 15cm/1mL/h/19kV/t6h/T500°C)

Como o ultrassom pode afetar a morfologia do ZnO, em alguns casos sendo usado até mesmo para confecção de partículas ZnO a partir de precursores específicos (GOHARSHADI *et al.*, 2009, BHATTE *et al.*, 2011), um teste foi feito para avaliar a

integridade das nanofibras após o processo de ultrassom. As nanofibras de ZnO depois de confeccionadas foram colocadas em um béquer com clorofórmio e sonificadas, o solvente foi evaporado e o material remanescente foi levado ao MEV. Os resultados podem ser vistos na Figura 34.

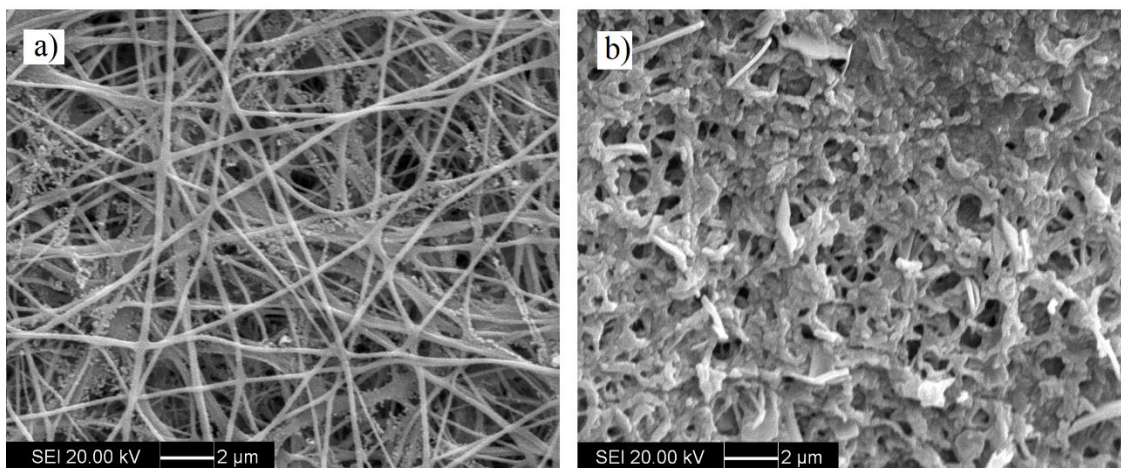


Figura 34 – Nanofibras após sonificação: (a) 5 minutos; (b) 30 minutos

Pela Figura 34a observa-se que o tempo de 5 minutos conservou a morfologia fibrosa, embora elas tenham passado a apresentar algumas imperfeições em sua estrutura por causa do processo de sonificação, bem diferente da Figura 34b, onde o tempo de 30 minutos destruiu completamente a morfologia fibrosa. Comumente, o ZnO preparado por ultrassom usa baixas frequências (em torno de 22kHz) (BHATTE *et al.*, 2011), no caso do ultrassom usado neste trabalho, o equipamento também possui uma baixa frequência (20kHz) e alta intensidade, o que pode alterar propriedades químicas e físicas da matéria (SORIA e VILLAMIEL, 2010), por causa dessa característica as nanofibras não podem ficar muito tempo expostas ao ultrassom e o tempo de 5 minutos mostrou-se essencial.

Como já descrito, o PLA foi dissolvido na proporção de 1 g de PLA para 10ml de clorofórmio e no caso do compósito houve a adição de 1% em massa de nanofibras de ZnO (PLA/ZnO). O PLA puro foi levado diretamente para a impressora 3D e filmes de 60 x 60 mm foram feitos. Para o caso do PLA/ZnO houve a sonificação por 5 minutos antes que o material fosse impresso. A Figura 35 mostra o aspecto dos filmes tanto de PLA quanto de PLA/ZnO. Ambos mostraram-se transparentes, embora o filme com ZnO tenha ficado ligeiramente translúcido.

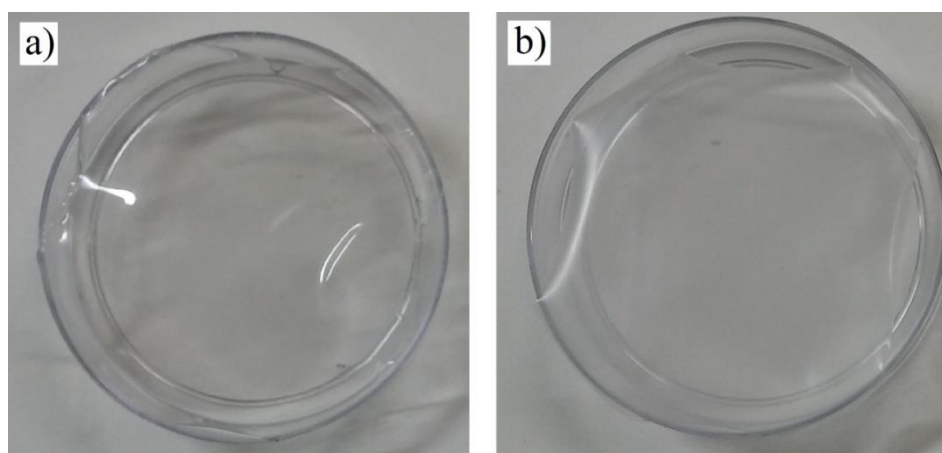


Figura 35 – Filmes a) PLA puro e b) PLA/ZnO (1% m/m)

Na Tabela 12 estão colocados os diâmetros tanto do PLA quanto do PLA/ZnO pelo micrômetro e pelo MEV. As imagens MEV utilizadas encontram-se no APÊNDICE C.

Tabela 12 – Espessura dos filmes de PLA e PLA/ZnO

Equipamento	Espessura PLA (μm)	Espessura PLA/ZnO (μm)
Micrômetro	90	108
MEV	66	86

Pela Tabela 12 observa-se que a espessura final dos filmes ficou na ordem de 100 μm quando a medição foi feita pelo micrômetro e cerca de 20% menor quando a medição foi feita diretamente pelas imagens MEV.

5.2.2. Morfologia dos corpos de prova

As imagens em MEV da superfície de fratura encontram-se na Figura 36.

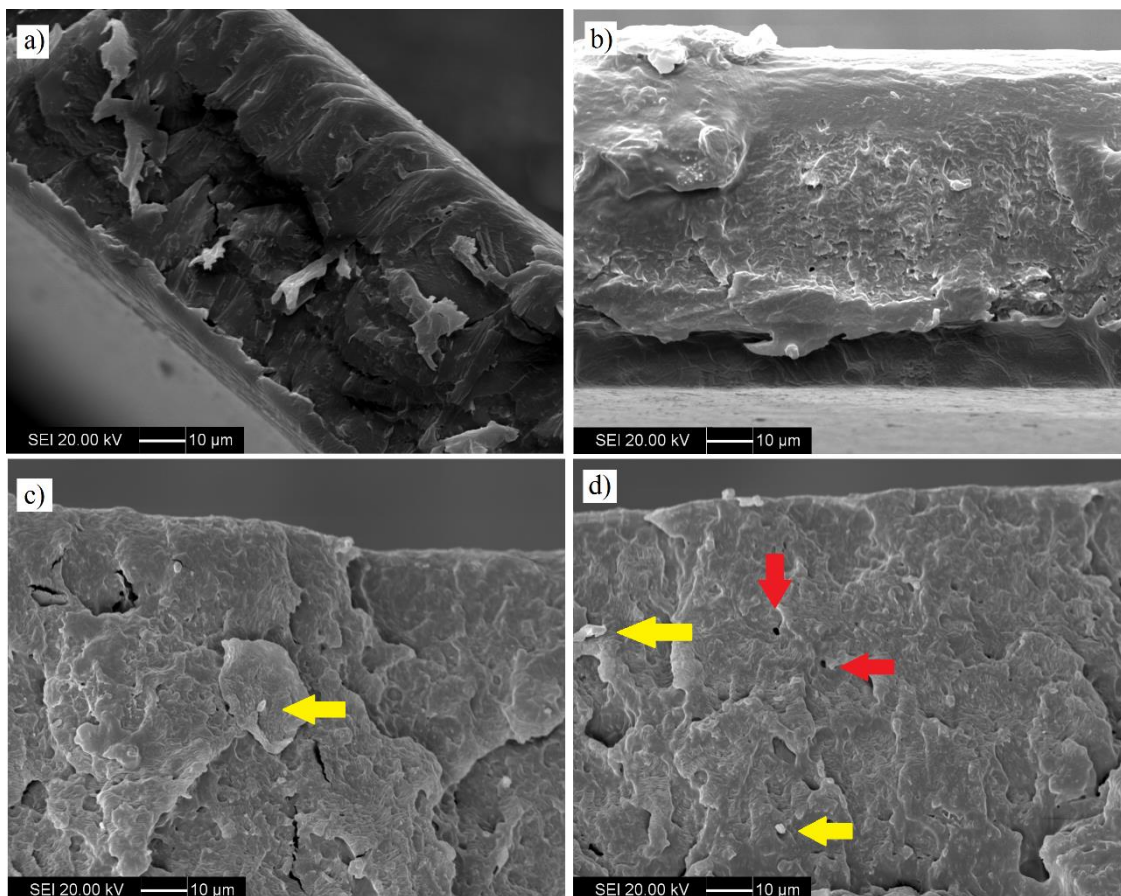


Figura 36 – Superfície de fratura (a) PLA; (b) PLA/ZnO; (c) PLA/ZnO com indicação de fibras na matriz (seta amarela); (d) PLA/ZnO com indicação de fibras na matriz (seta amarela) e fibras arrancadas (seta vermelha). Aumento de 1000X

Comparando-se a Figura 36a com as figuras Figura 36b, Figura 36c e Figura 36d, é possível identificar para o PLA/ZnO, na Figura 36c, fibras ainda na matriz e, na Figura 36d, fibras na matriz e fibras arrancadas, ambas características não observadas no PLA puro (Figura 36a).

As imagens feitas por meio de AFM são apresentadas na Figura 37. Os resultados de rugosidade calculados a partir das imagens encontram-se na Tabela 13.

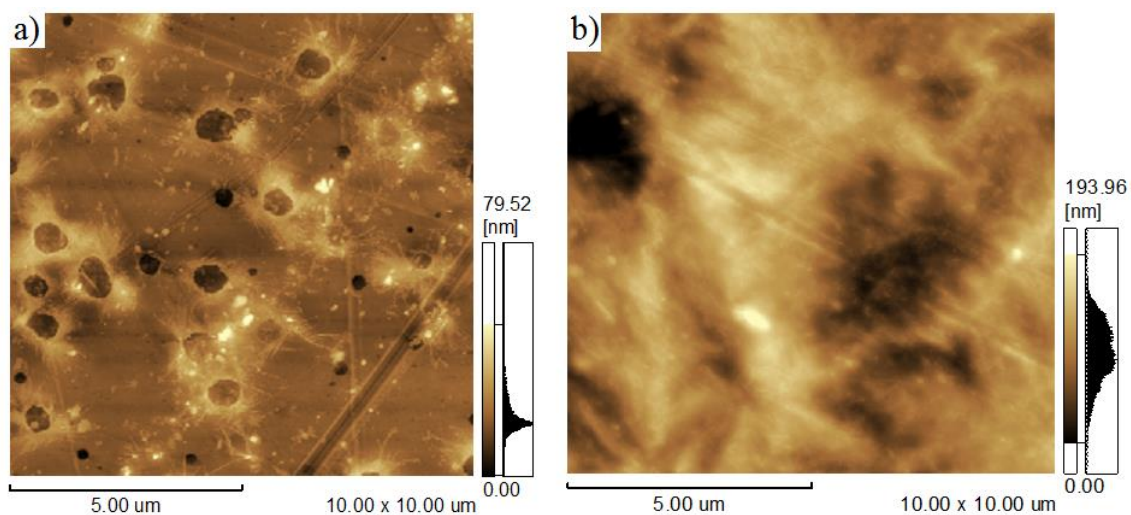


Figura 37 – Superfícies dos corpos de prova feitas por AFM (a) PLA e (b) PLA/ZnO

Tabela 13 – Rugosidade da superfície dos corpos de prova de PLA e PLA/ZnO

	Rugosidade (nm)
PLA	$17,9 \pm 2,2$
PLA/ZnO	$39,6 \pm 5,1$

Pelas figuras Figura 37a e Figura 37b, observam-se regiões escuras, provavelmente orifícios referentes ao processo de evaporação do solvente, em maior quantidade e menor tamanho no PLA e um único orifício maior para o PLA/ZnO. Outros estudos encontraram orifícios similares para o PLA (PESEK *et al.*, 2016), na literatura esses tipos de depressões encontradas para filmes de PLA são normalmente atribuídas à evaporação do solvente ou condensação de gotas de água na superfície do material (SERVOLI *et al.*, 2010; NATARAJAN *et al.*, 2014). Tanto nas figuras Figura 37a e Figura 37b é possível observar linhas causadas pelo processo de impressão 3D, um indicativo de que o processo de solidificação do polímero já começa imediatamente após sua impressão.

As partes mais claras da Figura 37b apresentam uma altura cerca de 100 nm superior à apresentada pela Figura 37a, podendo ser um indicativo de nanofibras próximas à superfície do corpo de prova. Reforços em polímeros, quando vistos no AFM, normalmente apresentam esse aumento de rugosidade quando próximo da carga, como já observado em trabalhos de PLA reforçados com argila (CELE *et al.*, 2014).

A rugosidade de filmes de PLA feitos por *casting* varia bastante, podendo ir de 0,26 nm (JANORKAR *et al.*, 2004) até próximos dos 15 nm (RHIM, 2013), resultados

próximos ao encontrado nesse trabalho para o PLA puro. Pela Tabela 13 observa-se que a rugosidade do PLA/ZnO é maior que a do PLA, o que pode ser um indicativo de que as nanofibras de ZnO estão presentes próximas à superfície, aumentando assim a rugosidade.

5.2.3. Termogravimetria (TGA)

As curvas de TGA para o PLA e o PLA/ZnO encontram-se na Figura 38 e os valores retirados do gráfico encontram-se na Tabela 14. Os originais encontram-se no APÊNDICE D.

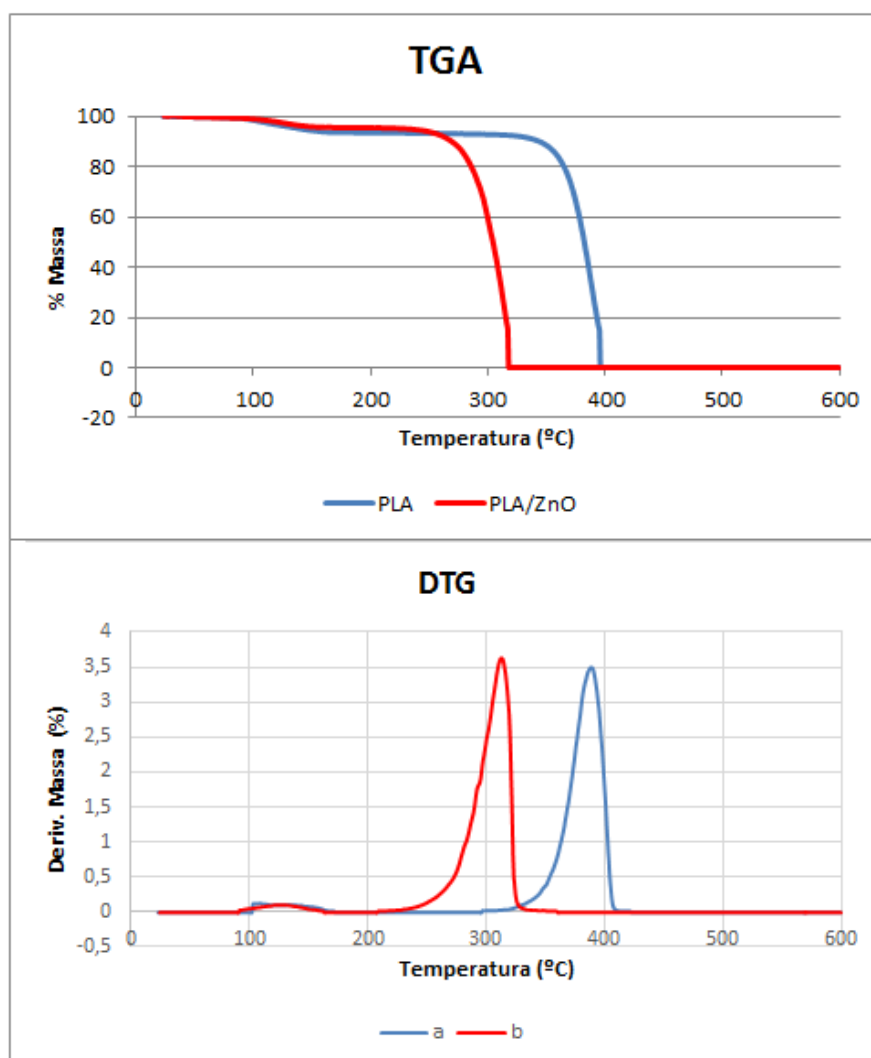


Figura 38 – Curvas de TGA e DTG para a) PLA e b) PLA/ZnO

Tabela 14 – Dados do TGA

	PLA	PLA/ZnO
T_{5%} (°C)	110	124
T_{50%} (°C)	383	307
Resíduo (%)	~ 0	0,94

Observa-se pela Figura 38 e pela Tabela 14 uma perda de massa na ordem de 5% próxima a 100°C tanto para o PLA quanto para o PLA/ZnO provavelmente por causa da remoção de água do sistema, resultado já observado em outros compósitos de PLA feitos por solução (VALAPA *et al.*, 2014). Observa-se também que a adição de ZnO ao PLA reduz sua estabilidade térmica. Para o PLA a queda mais acentuada de massa está próxima aos 355°C enquanto para o PLA/ZnO essa redução de massa ocorre próxima aos 272°C. Podemos ter, primeiramente, o efeito do processo de sonificação no PLA utilizado no compósito, por causa da alta intensidade e baixa frequência, parte das cadeias do PLA podem ter se rompido. Além disso, a menor estabilidade térmica para compósitos de PLA com nanocargas de ZnO já foi observada antes (QU *et al.*, 2014; JAYARAMUDU *et al.*, 2014) sendo justificada como uma catálise do mecanismo de hidrólise. Um esquema do mecanismo de hidrólise do PLA a partir do ZnO é apresentado na Figura 39.

Figura 39 – Esquema da hidrólise catalisada pelo ZnO (reproduzido de Qu *et al.*, 2014)

Segundo Qu *et al.* (2014) o ZnO ancoraria os grupos terminais do PLA em sua estrutura bem como moléculas de água, desse modo ele catalisaria a hidrólise do PLA, o que reduziria a massa molar do polímero e conseqüentemente sua estabilidade térmica. Já Bussièrre *et al.* (2013) encontram no ZnO efeitos antagônicos para sua aplicação no PLA, pois ao mesmo tempo em que o ZnO é um bom absorvedor UV ele também tem

um efeito catalítico, podendo gerar uma degradação heterogênea ao longo do compósito.

Pela Tabela 14 tem-se uma massa residual próximo a zero para o PLA e de cerca de 1% para o PLA/ZnO, condizente com o que foi adicionado no compósito.

5.2.4. Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

5.2.4.1. 1º Aquecimento e Resfriamento

Um resumo com as temperaturas de transição vítrea (Tg), temperaturas de fusão (Tf), temperaturas de cristalização a frio (Tc) e grau de cristalinidade (Xc) para o PLA e para o compósito, no primeiro aquecimento e no resfriamento, encontram-se na Tabela 15.

Tabela 15 – Valores obtidos no DSC para o 1º Aquecimento e o Resfriamento

	1º Aquecimento							Resfriamento
	Tg(°C)	ΔHc (J/g)	Tc (°C)	ΔHf (J/g)	Tf1 (°C)	Tf2 (°C)	Xc (%)	Tg(°C)
PLA	47 ± 3	7,2 ± 2,8	100 ± 2	28,3 ± 0,9	-	150 ± 1	22,7 ± 2,3	54 ± 1
PLA/ZnO	50 ± 1	-	-	31,0 ± 1,8	147 ± 1	153 ± 1	33,6 ± 2,0	46 ± 1

*Xc = ((ΔHf - ΔHc)/w.93)*100 onde w é a fração molar de PLA

Curvas representativas de DSC para o primeiro aquecimento do PLA e do PLA/ZnO encontram-se na Figura 40. Os originais encontram-se no APÊNDICE D.

1º Aquecimento

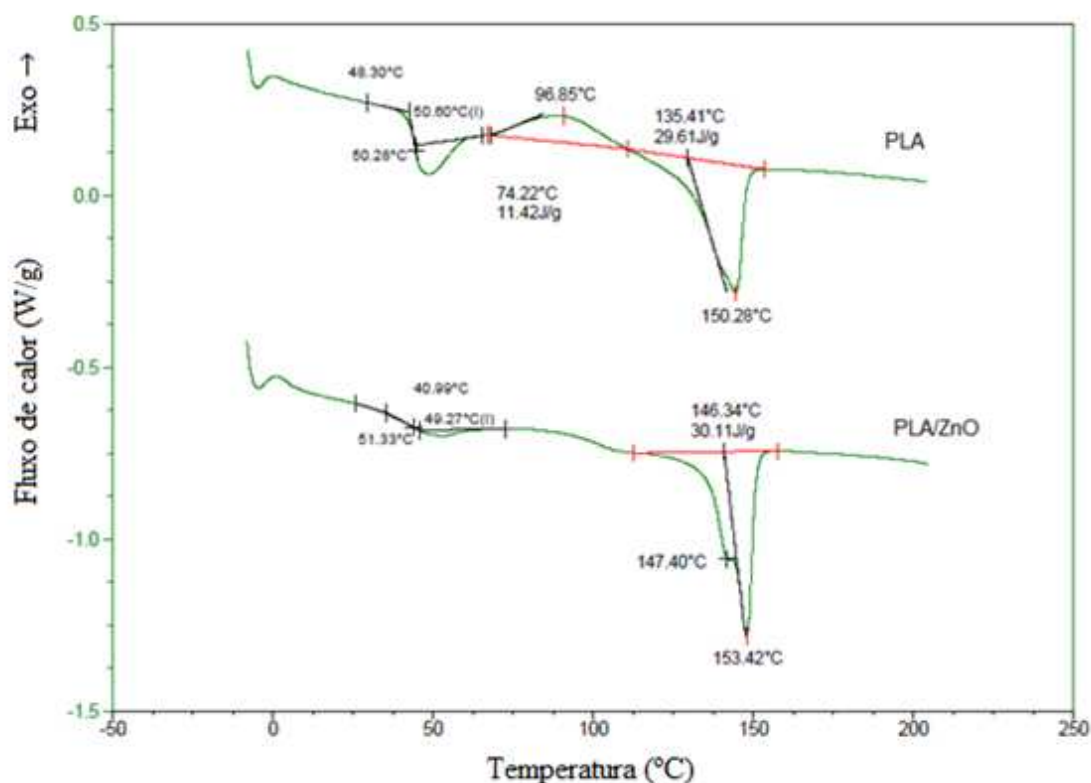


Figura 40 – Curvas DSC para o 1º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO

Observa-se pela Figura 40 uma variação na curva do PLA e do PLA/ZnO em torno de 50°C referente à Tg do PLA. Pela Tabela 15 observa-se que a Tg do PLA praticamente não apresenta alteração pela presença do ZnO, fenômeno já observado para outros filmes de PLA com ZnO (PANTANI *et al.*, 2013). Próximo aos 50°C é observado, tanto para o PLA quanto para o PLA/ZnO, o pico de relaxação entálpica, um fenômeno comum para polímeros que apresentam Tg próxima da temperatura ambiente e já foi observado anteriormente (STRUICK, 1977; LIM *et al.*, 2008; WU e HAKKARAINEN, 2015).

O PLA também apresentou um pico de cristalização a frio próximo a 100°C, fenômeno também já observado por outros autores (BUSSIÈRE *et al.*, 2012; PANTANI *et al.*, 2013; XU *et al.*, 2014). No PLA/ZnO esse fenômeno não foi observado, indicando que as nanofibras de ZnO podem ter induzido uma maior cristalização no compósito, desse modo a cristalização a frio acabou não ocorrendo.

Pela Tabela 15 observa-se a temperatura de fusão do PLA próxima a 150°C, já para o PLA/ZnO temos dois picos em evidência, um menor a temperatura de 147°C e

outro a 153°C. Normalmente, para o caso do PLA, o duplo pico pode ser explicado por: (a) formação de uma fase alfa desordenada, (b) existência de mais de uma estrutura cristalina e (c) diferentes morfologias formadas no processo de aquecimento (YUZAY *et al.*, 2010), desse modo, tudo indica que a adição das nanofibras de ZnO levou a ocorrência de algum(ns) desses fenômenos. Ainda que o fenômeno tenha sido observado apenas para o PLA/ZnO, o PLA puro também pode apresentar o duplo pico (FIORE *et al.*, 2014; LI *et al.*, 2016), mas no caso do PLA puro ele tende a ocorrer quando a taxa de aquecimento é tão lenta que há tempo para os cristais menores do PLA fundirem-se e recristalizarem-se (DU *et al.*, 2014), esse fenômeno não foi observado nesse trabalho.

A cristalinidade foi calculada subtraindo-se o pico do ΔH_c do pico ΔH_f , desse modo procurou-se obter o grau de cristalinidade inicial do compósito. Pela Tabela 15 observa-se que o PLA/ZnO possui um grau de cristalinidade maior do que o PLA. Isso pode indicar um efeito nucleante do ZnO no PLA intensificado pelo fato de, na impressão 3D, o PLA ter sido previamente dissolvido e o solvente evaporado lentamente, o que permitiu maior tempo para as cadeias poliméricas se rearranjarem numa estrutura cristalina. Jayaramudu *et al.* (2014) fizeram compósitos de PLA com ZnO por *casting* e também observaram, por microscopia, esse efeito nucleante, porém não fizeram a medição direta do grau de cristalinidade para efeito de comparação. Já Murariu *et al.* (2015) mediram o grau de cristalinidade em compósitos de PLA/ZnO preparados por extrusão e observaram um aumento de 4,4% para 8,8% em amostras de PLA com 1% de ZnO. Por essas medidas fica claro o efeito que o ZnO tem no aumento da cristalinidade do PLA e também observa-se que métodos de processamento que envolvem uma solidificação mais rápida do polímero geram uma cristalinidade menor para o material final.

Curvas representativas de DSC para o resfriamento do PLA e do PLA/ZnO encontram-se na Figura 41. Os originais encontram-se no APÊNDICE D.

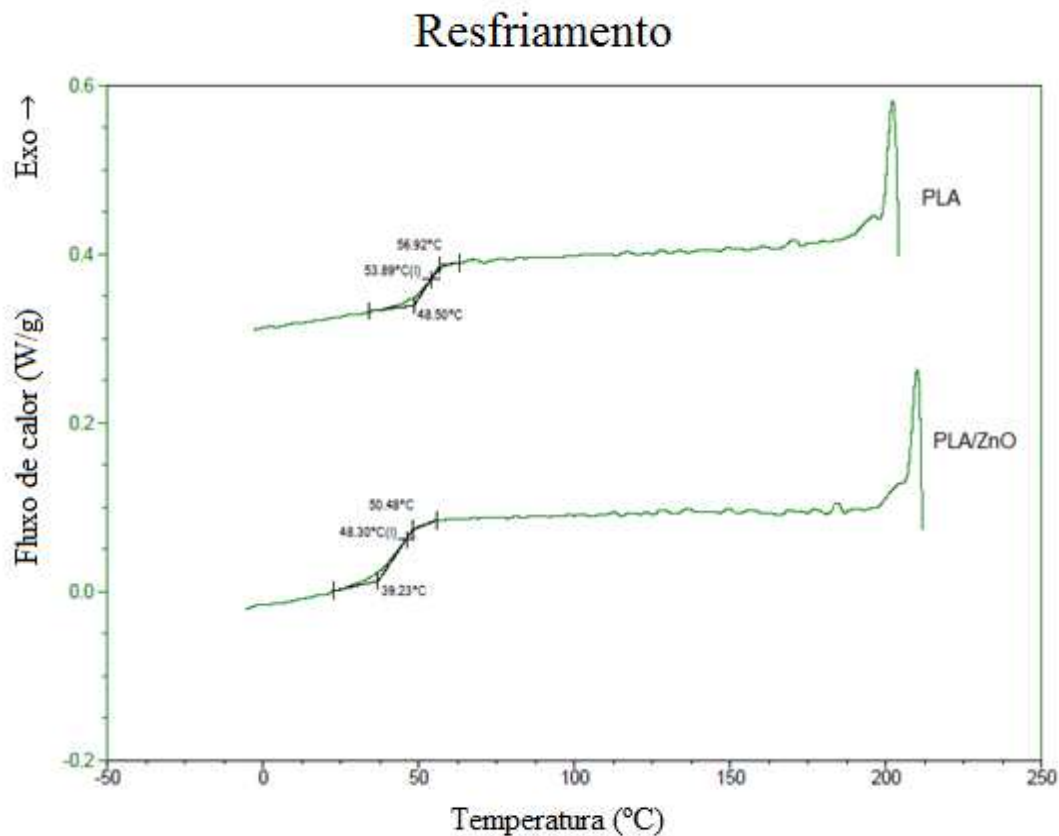


Figura 41 – Curvas DSC para o Resfriamento do PLA e do PLA/ZnO

Não se observa na Figura 41 nenhum pico referente à cristalização durante o resfriamento. Pela Tabela 15 observa-se uma redução da T_g para o PLA/ZnO no resfriamento, que pode ser explicado por causa do aumento do volume livre do compósito com a adição das nanofibras de ZnO, criando regiões com maior mobilidade de cadeias, fenômeno já observado para sistemas com PVC (LEE *et al.*, 2007).

5.2.4.2. 2º Aquecimento

Um resumo com as temperaturas de transição vítrea (T_g), temperaturas de fusão (T_f), temperaturas de cristalização a frio (T_c) e grau de cristalinidade (X_c) para o PLA e para o compósito, no segundo aquecimento, encontram-se na Tabela 16.

Tabela 16 – Valores obtidos no DSC para o 2º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO

	2º Aquecimento							
	T _g (°C)	T _{conset} (°C)	ΔH _c (J/g)	T _c (°C)	ΔH _f (J/g)	T _{fl} (°C)	T _{fz} (°C)	X _c (%)
PLA	57 ± 1	114 ± 3	0,8 ± 0,1	129 ± 1	1,2 ± 0,1	150 ± 1	-	1,2 ± 0,1
PLA/ZnO	54 ± 2	106 ± 1	13,9 ± 1,6	123 ± 1	14,9 ± 2,1	147 ± 1	151 ± 1	16,0 ± 2,3

$X_c = (\Delta H_f/w.93)*100$ onde w é a fração molar do PLA

Curvas representativas de DSC para o segundo aquecimento do PLA e do PLA/ZnO encontram-se na Figura 42. Os originais encontram-se no APÊNDICE D.

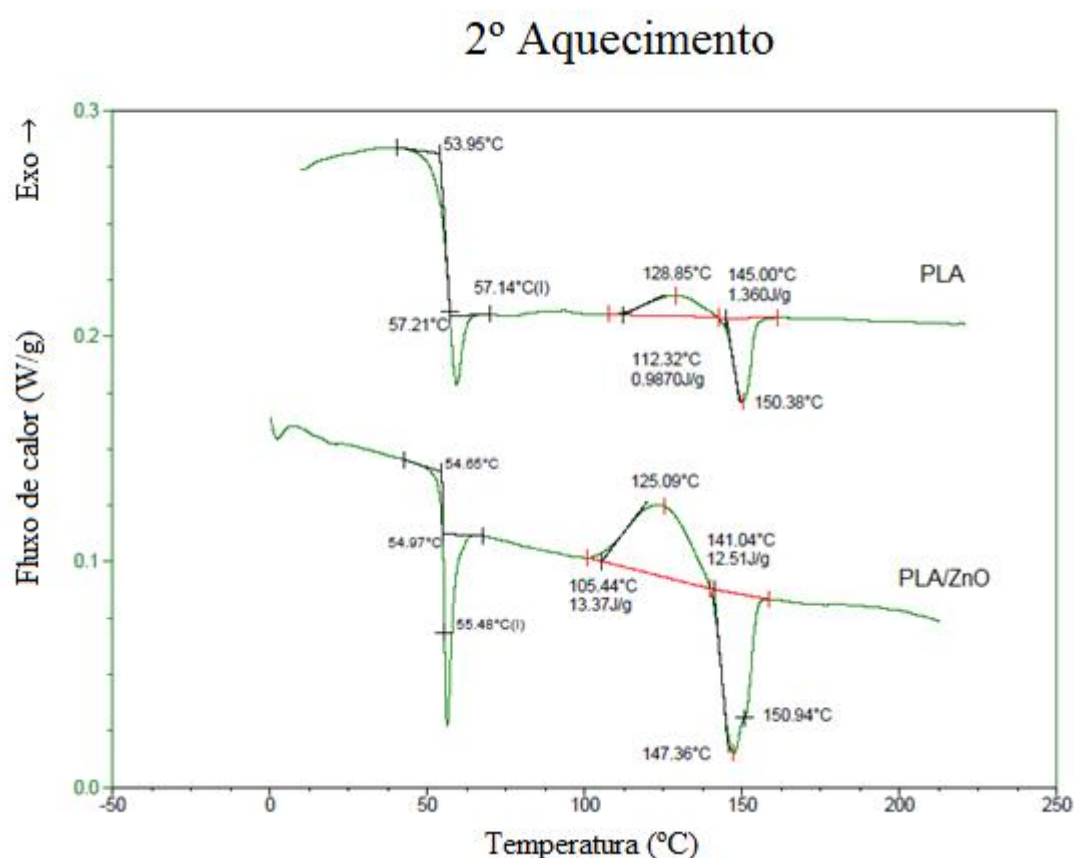


Figura 42 – Curvas DSC para o 2º Aquecimento do PLA e do PLA/ZnO

Pela Tabela 16 observa-se que os valores de T_g do PLA e do PLA/ZnO foram praticamente os mesmos, resultados já observados em outros trabalhos de PLA com ZnO (PANTANI *et al.*, 2013; MURARIU *et al.*, 2015). Pela Figura 42 observa-se um pico próximo a 55°C para ambas as amostras, o que representa a relaxação de entalpia do PLA, um fenômeno comum tanto para o PLA quanto para polímeros que possuem

T_g próxima da temperatura ambiente (STRUICK, 1977; LIM *et al.*, 2008; WU e HAKKARAINEN, 2015).

Pela Tabela 16 observa-se que a T_{c_{onset}} do PLA/ZnO é menor que a do PLA, reforçando o aspecto do efeito nucleante que o ZnO conferiu ao polímero. O pico de cristalização a frio do PLA/ZnO mostrou-se mais largo que o do PLA, indicando um efeito do ZnO também na taxa de crescimento dos cristais.

Pela Figura 42 novamente observa-se dois picos de fusão para o PLA/ZnO, enquanto apenas um único pico é observado para o PLA. Comparando-se o primeiro com o segundo aquecimento (Figura 40 e Figura 42, respectivamente) nota-se que, no primeiro aquecimento, para o PLA/ZnO, o pico T_{f2} é o mais proeminente enquanto no segundo aquecimento o pico mais proeminente é o T_{f1}. Isso pode indicar que o processo de modelagem por deposição líquida, que leva à cristalização do material a partir da solução, produz preferencialmente um tipo de fase cristalina no PLA (representado pelo pico T_{f2}), enquanto a cristalização a partir da fusão (como ocorre no segundo aquecimento do DSC) leva a formação de outro tipo de fase (representado pelo pico T_{f1}).

O grau de cristalinidade calculado na Tabela 16 foi feito unicamente com o ΔH_f, isso por que o objetivo era mensurar a máxima cristalinidade que o material poderia chegar às condições do DSC. Nota-se um valor de cristalinidade muito maior para o PLA/ZnO do que para o PLA, indicando um efeito de nucleação que pode ter sido gerado pelo ZnO, ainda assim esses valores ainda ficam muito distantes dos obtidos no primeiro aquecimento (como encontra-se na Tabela 15). Como na modelagem por deposição líquida há um longo tempo para evaporação do solvente, isso permite uma maior mobilidade das cadeias poliméricas, o que aumenta a cristalinidade do material final. Ainda assim, os valores de cristalinidade do PLA/ZnO no segundo aquecimento (mostrado na Tabela 16) são maiores do que outros trabalhos encontrados na literatura para o PLA com 1% de nanocargas de ZnO, que variam entre os 3% (PANTANI *et al.*, 2013) até 5% (MURARIU *et al.*, 2015), indicando que a morfologia fibrosa pode ser mais eficiente para induzir a cristalinidade no PLA.

5.2.5. Difração de Raios X (DRX)

As curvas de DRX para o PLA e o PLA/ZnO encontram-se na Figura 43.

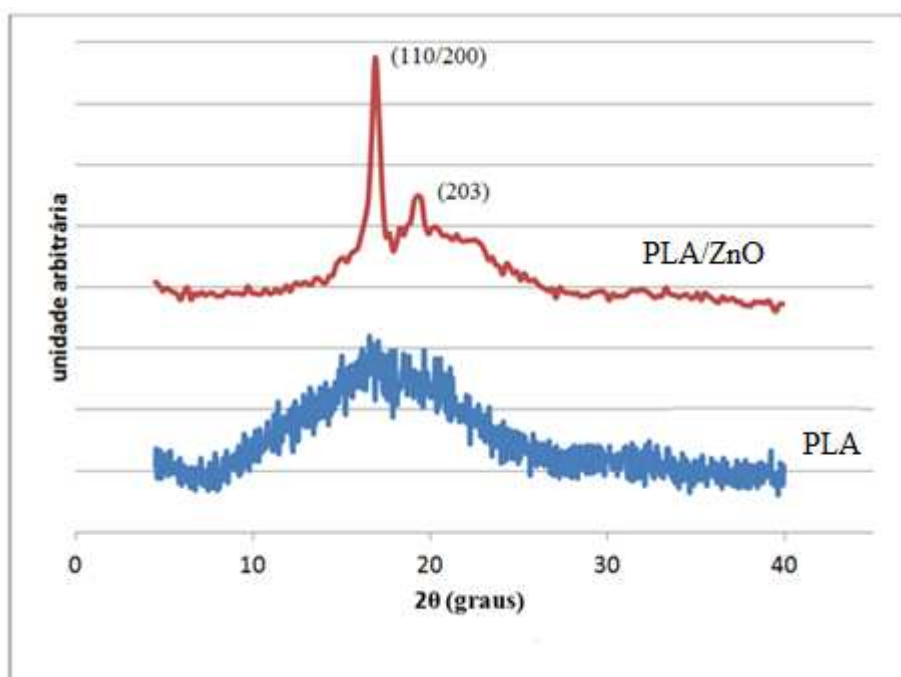


Figura 43 – Difratogramas obtidos para o PLA e o nanocompósito PLA/ZnO

Pode-se observar pelo difratograma do PLA/ZnO na Figura 43, que a adição das nanofibras de ZnO ao PLA promoveu o aparecimento de dois picos de difração, em $16,5^\circ$ e $18,8^\circ$, indicando a presença de fases cristalinas. Esses picos representam, respectivamente, os planos (1 1 0/2 0 0) e (2 0 3), referentes à formação de uma fase α no PLA (KAWAI *et al.*, 2007; PAN *et al.*, 2008; YASUNIWA *et al.*, 2008). O grau de cristalinidade calculado a partir dos dados do DRX para o PLA/ZnO utilizando-se o software FITIK foi de 17%, contra 33% obtido pelo método de DSC (Tabela 15). Ainda que seja grande, essa diferença pode ter ocorrido por tratarem-se de métodos distintos.

Embora o DSC tenha indicado um grau de cristalinidade de 22% para o PLA puro (Tabela 15), pelo método de DRX não foram observados picos bem definidos de cristalinidade (Figura 43). Como foi observado para o PLA/ZnO, o método de DRX mostrou uma menor cristalinidade que o DSC, então era de se esperar uma menor cristalinidade também para o PLA. Isso não significa necessariamente que o PLA não possui nenhuma cristalinidade, já que os picos cristalinos podem estar ocultos pelo halo amorfo.

Compósitos de PLA com ZnO cujos autores mediram a cristalinidade apresentam resultados similares. Jayaramudu *et al.* (2014) dissolveram o PLA e fizeram a incorporação por meio de ultrassom, não observando a formação dos picos de cristalinidade no DRX, contudo eles fizeram imagens em microscopia ótica e

observaram uma maior formação de esferulitos indicando o efeito nucleante. Nanocompósitos de PLA com ZnO modificado com saponita também apresentam picos de cristalinidade mais proeminentes no DRX (ZHEN e SUN, 2014). Esse efeito de nucleação do ZnO também já foi observado para compósitos de ZnO com Polipropileno (TANG *et al.*, 2004).

5.2.6. Análise Dinâmico Mecânica (DMA)

Os resultados de E' e E'' do DMA para o PLA e o PLA/ZnO encontram-se na Figura 44.

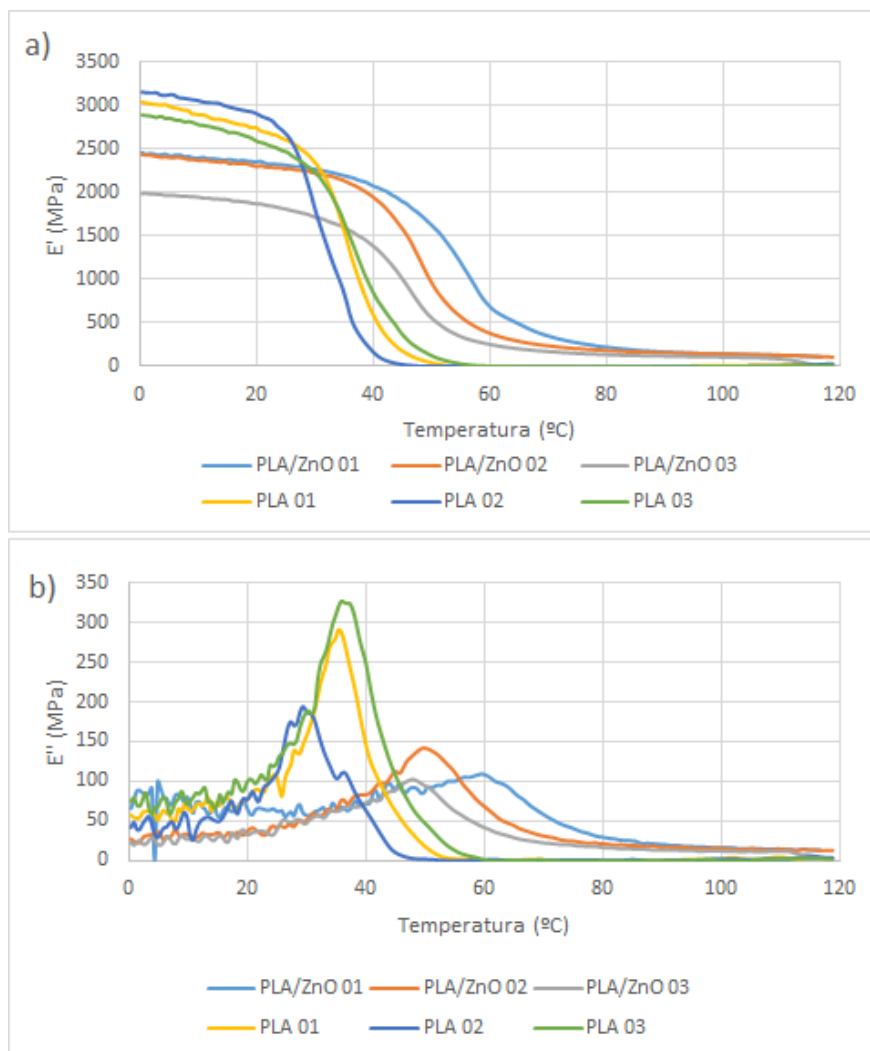


Figura 44 – Análise DMA (a) módulo E' para PLA e PLA/ZnO; (b) E'' para PLA e PLA/ZnO

Pela Figura 44a observa-se, para temperaturas mais baixas, uma redução nos valores de E' para o PLA/ZnO quando comparado ao PLA. Primeiramente há o próprio processo de dispersão das nanofibras de ZnO no PLA, feita por um ultrassom com características que podem afetar a estrutura química dos materiais (SORIA e VILLAMIEL, 2010) de modo a poder reduzir a massa molar do PLA. Também é conhecido que a adição de óxidos metálicos (como ZnO, CaO e MgO) em poliésteres como o PLA pode levar a redução de suas propriedades termomecânicas, devido à quebra das cadeias poliméricas (MURARIU *et al.*, 2011), fenômeno observado nos testes de TGA (Figura 38). Alguns mecanismos são propostos para essa degradação, como a depolimerização, que pode ocorrer em processamentos a altas temperaturas como a extrusão (PANTANI *et al.*, 2013), ou a hidrólise, esse tipo de reação sendo catalisada abaixo da T_g (THERIAS *et al.*, 2012). Tendo algum desses processos ocorrido, os valores de E' observados para o PLA/ZnO seriam menores devido à quebra das cadeias do PLA.

Contudo, próximo aos 30°C, há uma inversão nos valores de E' e o PLA/ZnO passa a apresentar um módulo maior. Como observado pelo DSC (Figura 40) e DRX (Figura 43), o ZnO aumentou a cristalinidade do PLA, o que consequentemente aumenta seu módulo, além disso, o ZnO pode ancorar cadeias poliméricas em sua superfície (TANG *et al.*, 2006) de modo que os grupamentos ácidos do PLA podem ter se ancorado a superfície do ZnO, o que também elevaria seu módulo. Dessa forma supõe-se que dois efeitos simultâneos estejam ocorrendo no PLA/ZnO, de um lado há a quebra de cadeias promovida tanto pela hidrólise do PLA quanto pelo processo de ultrassom, o que reduziria as propriedades mecânicas do material; de outro lado há a ancoragem das cadeias do PLA e o aumento da cristalinidade, o que aumentaria suas propriedades mecânicas. À baixas temperaturas os efeitos de quebra de cadeia são mais intensos, por isso o PLA/ZnO apresenta módulo E' menor, mas conforme a temperatura aumenta e as cadeias vão ganhando mobilidade, a ancoragem do PLA e a maior cristalinidade passam a compensar os efeitos negativos, gerando um módulo maior para o PLA/ZnO.

Pela Figura 44b, primeiramente, observa-se um alto grau de ruído pouco antes do pico tanto para as amostras de PLA quanto de PLA/ZnO, esse ruído pode ter sido causado pela forma como o corpo de prova foi preso ao equipamento de DMA. Foi utilizada uma chave com um torque de 2cN.m para prender os corpos de prova, mas esse valor pode ter sido muito alto, o que pode gerar o ruído observado. A partir do pico

de E'' , que é por onde podemos ter um indicativo da Tg do polímero (MENARD, 1999), as cadeias ganham mais mobilidade e com isso o ruído diminuiria, como observado.

Os valores médios de Tg do PLA e do PLA/ZnO, quando determinados pelo pico de E'' no DMA (Figura 44b), tiveram uma média de 37°C e 50°C, respectivamente. Por esta técnica observou-se um aumento na Tg do PLA com a presença do ZnO. Esses valores são diferentes dos observados no DSC (Tabela 15), pois DSC e DMA são técnicas diferentes e seus resultados não podem ser diretamente comparados (HASSOUNA *et al.*, 2012), além disso, frequência e largura do pico podem influenciar no valor encontrado da Tg. Deste modo a Tg medida pelo DMA pode apresentar um desvio de 10-20°C dependendo do método (MENARD, 1999). Os picos do PLA/ZnO apresentaram-se mais largos que os do PLA, isso provavelmente ocorre pois, como o ZnO ancora cadeias do PLA (TANG *et al.*, 2006) e lhe conferiu maior cristalinidade, esses diversos segmentos de cadeia que ficam presos entre as partes cristalinas e os segmentos ancorados contribuem de formas diferentes para o módulo E'' , gerando esse alargamento do pico observado na Figura 44b.

5.2.7. Resistência a solicitação cíclica

Nessa etapa do DMA foi feito uma isoterma a 36,5°C com o objetivo de simular um teste de fadiga realizado na temperatura do corpo humano, já que a principal hipótese de aplicação do compósito desenvolvido nesse trabalho seria para uma aplicação médica. Com isso, as isotermas que foram feitas para o PLA e o PLA/ZnO encontram-se na Figura 45. Os valores convertidos da Figura 45 em número de ciclos encontram-se na Tabela 17.

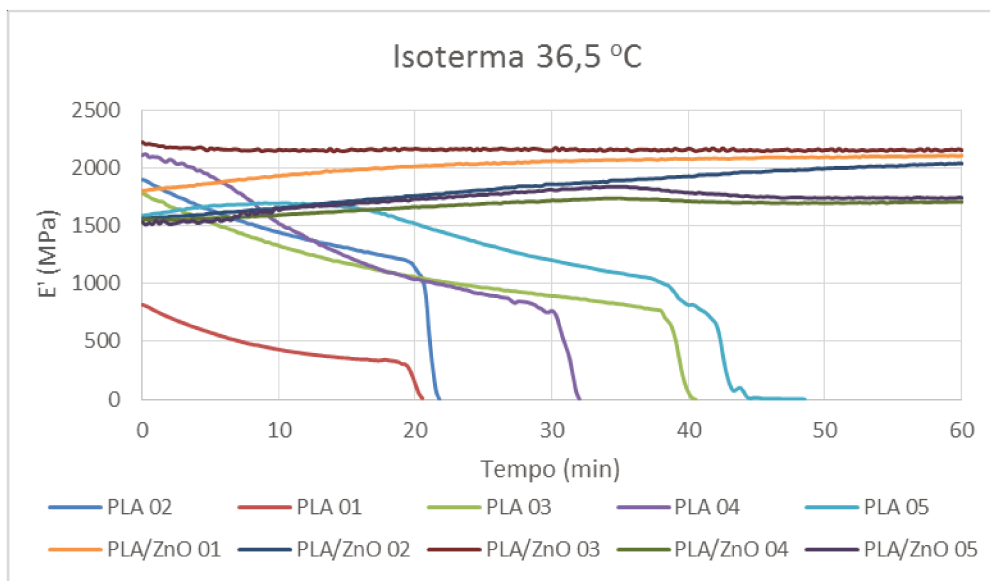


Figura 45 – Isotermas a 36,5 °C para o PLA e PLA/ZnO

Tabela 17 – Número de ciclos para ruptura das amostras de PLA e PLA/ZnO

Amostra	Número de ciclos
PLA	1768 ± 478
PLA/ZnO	> 3600

Pela Figura 45 observa-se que para o PLA há uma redução do módulo até a completa fratura do corpo de prova, enquanto que para o PLA/ZnO há um aumento do módulo e mesmo após 1 hora de teste o compósito não fraturou, ficando acima de 3600 ciclos como apresentado na Tabela 17. Como foram observadas no DMA convencional, temperaturas mais altas tornam o módulo do PLA/ZnO maior que o do PLA, assim sendo, a 36,5°C, os efeitos de aumento de módulo gerados pela ancoragem do PLA no ZnO e do aumento de cristalinidade superam os efeitos negativos das quebras de cadeia que podem ter ocorrido no PLA; dessa forma, com uma resistência maior, o PLA/ZnO resiste aos esforços cíclicos enquanto o PLA se rompe entre 20 e 40 min de teste.

Uma das hipóteses levantadas para o aumento da resistência do PLA/ZnO durante a isoterma foi a possibilidade da solitação cíclica ter induzido uma maior cristalinidade nos compósitos, o que poderia explicar a elevação do módulo durante o ensaio para algumas amostras. Para testar essa hipótese, uma parte dos filmes de PLA/ZnO que seriam usados para os testes de DMA foram cortados e submetidos a um novo DSC, bem como um dos corpos de prova de PLA/ZnO retirado do DMA após a isoterma. Essas duas amostras passaram pela etapa de primeiro aquecimento com os

mesmos parâmetros descritos anteriormente para o DSC. Os resultados encontram-se na Tabela 18, as curvas de onde os dados foram tirados encontram-se no APÊNDICE E.

Tabela 18 – Valores obtidos no DSC para o 1º Aquecimento do PLA/ZnO antes e após a isoterma

	T _g (°C)	ΔH _f (J/g)	T _{f1} (°C)	T _{f2} (°C)	X _c (%)
PLA/ZnO antes da isoterma	50	30,3	146	152	33
PLA/ZnO após isoterma	51	28,7	147	153	31

Pela Tabela 18 não se observa nenhuma mudança significativa entre o PLA/ZnO puro e o PLA/ZnO após a isoterma. Descartado o aumento da cristalinidade, os efeitos de aumento do módulo para o PLA/ZnO provavelmente ocorrem somente por causa da ancoragem do PLA nas nanofibras de ZnO, sendo uma barreira que evitaria que as trincas se propagassem ao longo do corpo de prova. Vários efeitos podem gerar o aumento do tempo de vida em solicitações cíclicas para o PLA/ZnO, como imobilização de fenda, deflexão de fenda, geração de *crazes*, etc.), porém para uma melhor análise, faz-se necessário com a completa ruptura do corpo de prova e a análise da superfície de fratura por MEV, por exemplo, para a correta avaliação de qual mecanismo esteja efetivamente ocorrendo, já que na literatura não foram encontrados trabalhos que discutam os mecanismos presentes em compósitos reforçados com fibras de ZnO ou similares.

5.2.8. Atividade antimicrobiana

5.2.8.1. MIC

O efeito bactericida das nanofibras foi avaliada por MIC. As imagens das diferentes microplacas usadas no MIC para cada microorganismo encontram-se na Figura 46 e as concentrações de inibição para cada microorganismo testado encontram-se na Tabela 19.

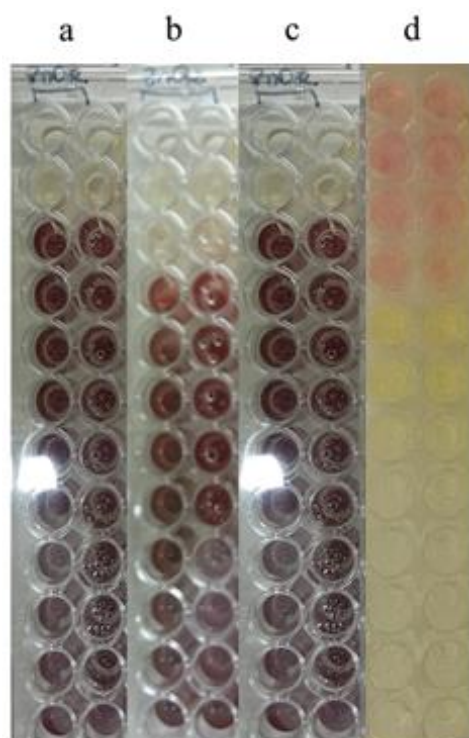


Figura 46 – Resultados para o MIC: (a) *S. aureus*, (b) *E. coli*, (c) *Salmonella* e (d) *Candida*

Tabela 19 – Concentrações inibitórias para a solução de ZnO

Bactéria/Fungo	Concentração inibitória de ZnO (mg/mL)
<i>S. aureus</i>	2
<i>E. coli</i>	1
<i>Salmonella</i>	2
<i>Candida</i>	0,5

Ainda não são completamente compreendidos os mecanismos antimicrobianos do ZnO. As suposições vão desde a formação de peróxido de hidrogênio (H_2O_2) em sua superfície (SAWAI *et al.*, 1998), a deposição de nanopartículas no citoplasma causando rompimento ou desorganização das membranas (BRAYNER *et al.*, 2006; ZHANG *et al.*, 2007), a liberação de íons Zn^{2+} para o meio (YANG e XIE, 2006) ou devido às mudanças de pH, já que os microrganismos são sensíveis a essas mudanças (RAGHUPATHI *et al.*, 2011). As concentrações inibitórias do ZnO costumam ficar na casa dos 0,3 a 0,6 mg/mL (RAGHUPATHI *et al.*, 2011), os valores observados na Tabela 19 estão um pouco acima, porém também é conhecido que, para partículas de

ZnO, seu tamanho é um fator que pode aumentar ou diminuir os efeitos antimicrobianos, de modo que o efeito tende a ser maior com partículas menores (YAMAMOTO, 2001; RAGHUPATHI *et al.*, 2011). Dessa forma a estrutura fibrosa do ZnO apresenta uma menor área de contato quando comparada a partículas em escala nanométrica, o que explica as concentrações maiores de nanofibras de ZnO necessárias para um efeito inibitório.

Embora não abordada neste trabalho vale ressaltar a necessidade de um estudo relativo à citotoxicidade das nanofibras de ZnO e do nanocompósito. Alguns dos mecanismos propostos para a ação do ZnO em microrganismos como a formação de peróxido de hidrogênio (H₂O₂) em sua superfície (SAWAI *et al.*, 1998) ou a liberação de íons Zn²⁺ para o meio (YONG-HYUN *et al.*, 2002) podem, também, acabar sendo nocivos para células vivas. Estudos na literatura feitos com ZnO na forma de nanopartículas indicam que esses efeitos são dependentes do tamanho das partículas e que a morte celular pode ser intensificada em concentrações de 10 µg/mL (SONG *et al.*, 2010), embora essas concentrações sejam menores que de outros óxidos como o TiO₂, por exemplo (GEORGE *et al.*, 2010). Embora essas concentrações sejam muito menores do que as encontradas no MIC feitos nesse trabalho, ressalta-se que o MIC é padronizado com uma quantidade grande de bactérias (1x10⁶), concentrações que jamais seriam encontradas em organismos vivos, desse modo, a quantidade de ZnO adicionado para uma aplicação real seria bem menor.

5.2.8.2. Plaqueamento

O efeito bactericida dos compósitos foi avaliado pelo plaqueamento. As imagens das diferentes placas usadas no plaqueamento para cada microorganismo encontram-se na Figura 47.

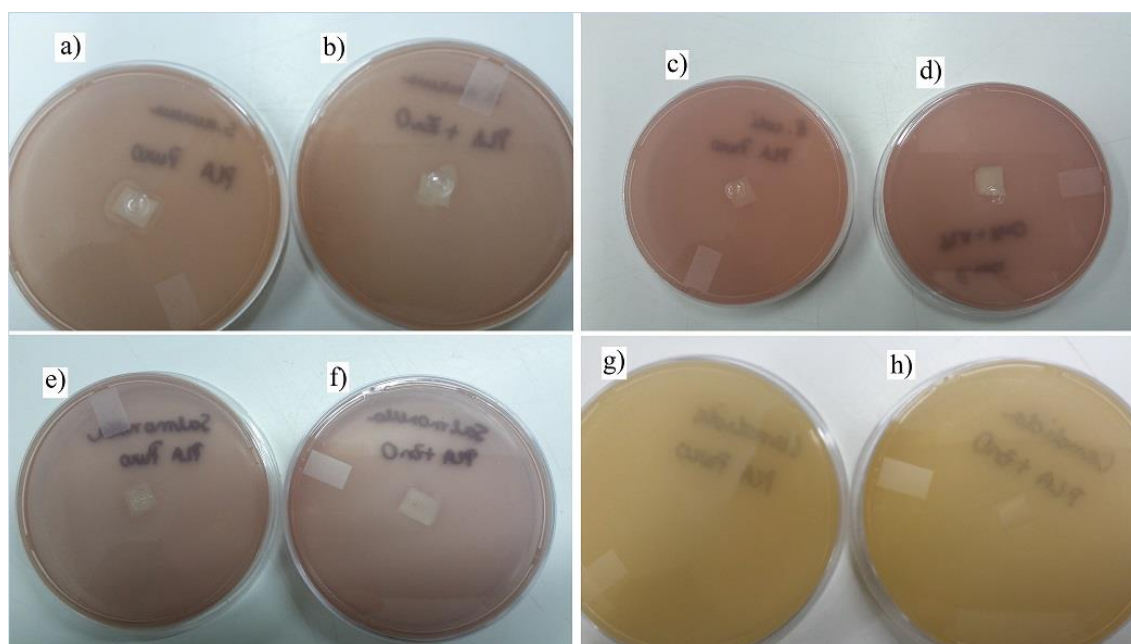


Figura 47 – Plaqueamento (a) PLA no *S. aureus*, (b) PLA/ZnO no *S. aureus*, (c) PLA na *E. coli*, (d) PLA/ZnO no *E. coli*, (e) PLA na *Salmonella*, (f) PLA/ZnO na *Salmonella*, (g) PLA na *Candida* e (h) PLA/ZnO na *Candida*

Pela Figura 47, observa-se que o halo de inibição só apareceu para o *S. Aureus*, e mesmo assim tanto para o PLA quanto o PLA/ZnO. Para as demais composições não foi observado o halo propriamente dito embora haja indícios de sua formação ao redor das amostras de *E. coli* e *Salmonella*. Comparando as Figura 47d, f e h com seus pares c, e e g, podemos distinguir melhor o corpo de prova sobre a superfície ágar, indicando que na região do corpo de prova a proliferação de bactérias foi menor e dando novo indício sobre os efeitos antimicrobianos.

Como as propriedades de solubilidade do ZnO são baixas, há trabalhos que discutem o fato do plaqueamento para medidas de halo não ser o método mais apropriado (SAWAI, 2003). Algumas modificações no plaqueamento tornam-se opções, como o uso de eletrodos para a avaliação da condutividade (YAMAMOTO, 2001).

Nos trabalhos que avaliaram atividades antimicrobianas em compósitos de PLA com nanopartículas de ZnO, as avaliações foram feitas com o uso de uma suspensão de bactérias onde o compósito é adicionado ao meio, após algum tempo uma alíquota de solução é tirada e emplacada para medição das unidades formadoras de colônias (PANTANI *et al.*, 2013). Além disso, as medidas são feitas ao longo de uma semana e os resultados mais significativos foram observados ao fim do período.

5.2.8.3. Quantificação de atividade inibitória

Os resultados de atividade antimicrobiana encontram-se na Tabela 20.

Tabela 20 – Quantidade de unidades formadoras de colônia para a *E. coli*

Solução <i>E. coli</i> 24 horas	
PLA	$3,70 \times 10^6 \pm 1,50 \times 10^6$
PLA/ZnO	$5,50 \times 10^6 \pm 0,70 \times 10^6$
Solução <i>E. coli</i> 72 horas	
PLA	$1,75 \times 10^6 \pm 0,65 \times 10^6$
PLA/ZnO	$1,25 \times 10^6 \pm 0,05 \times 10^6$
Solução <i>E. coli</i> 7 dias	
PLA	$8,40 \times 10^5 \pm 0,80 \times 10^5$
PLA/ZnO	$0,87 \times 10^5 \pm 0,33 \times 10^5$

Pela Tabela 20 observa-se que, após 7 dias, há uma redução de 10 vezes para os microrganismos que permaneceram em contato com o PLA/ZnO quando comparados aos que permaneceram em contato apenas com o PLA. Testes similares na literatura, com *E.Coli* e compósitos de PLA e ZnO na forma de partícula, mostraram reduções maiores. Pantani *et al.* (2013) e Silva *et al.* (2015) observaram reduções de 1000 vezes para compósitos de PLA e ZnO na forma de nanopartícula, contudo foi utilizado nesses trabalhos o ZnO na forma de nanopartícula, que possui um efeito antimicrobiano maior devido à maior área de contato (YAMAMOTO, 2001; RAGHUPATHI *et al.*, 2011). Também pode-se ressaltar o fato das nanofibras de ZnO não terem ficado em grande quantidade na superfície do compósito, desse modo o efeito antimicrobiano seria menor pois os mecanismos para inibição exigem o contato direto do ZnO com os microrganismos, nos trabalhos de Pantani *et al.*, (2013) e Silva *et al.* (2015) nenhuma análise foi feita para observar qual a quantidade de nanopartículas de ZnO na superfície dos corpos de prova, então a comparação não pode ser feita.

Ainda que os resultados tenham sido positivos para a *E. coli* essa é uma bactéria Gram-negativa (PANTANI *et al.*, 2013) de modo que testes também precisariam ser feitos com bactérias Gram-positivas (como *S. aureus*, por exemplo), embora já haja

informação na literatura indicando que o ZnO possui efeitos antimicrobianos contra esse grupo de microrganismos também (PANTANI *et al.* 2013).

6. DISCUSSÃO GERAL DOS RESULTADOS

Etapa I – Parâmetros de solução

Nanofibras cerâmicas com diâmetros de 170 a 960 nm foram obtidas sob condições específicas. A melhor combinação de propriedades de solução foi encontrada para condutividade de 8 mS/cm, viscosidade de 4 Pa.s e tensão superficial de 48 mN/m. Embora nanofibras também tenham sido obtidas para soluções com valores de viscosidade mais altos (310 Pa.s), esta viscosidade excessiva acabou por dificultar o processo de eletrofiação. O melhor solvente foi a água, pois a presença de álcool aumentou consideravelmente a viscosidade e a tensão superficial, impedindo o processo de eletrofiação em alguns momentos. A maior concentração de ZnAc levou a um aumento da condutividade o que é benéfico para a eletrofiação, porém concentrações muito elevadas impediram a completa solubilização dos componentes.

Maiores valores de viscosidade aumentaram o diâmetro das nanofibras antes da calcinação, enquanto a maior condutividade elétrica não mostrou nenhuma mudança significativa. Após a calcinação, foi observado um aumento no diâmetro das nanofibras ao se aumentar a concentração de ZnAc, isso ocorreu pois, com a maior quantidade de ZnAc nas nanofibras, uma maior quantidade de ZnO foi formada.

As condições de calcinação empregadas durante 6 h e a 500°C mostraram-se satisfatórias para a conversão de ZnAc em ZnO e para a manutenção da estabilidade dimensional das nanofibras.

Etapa II – Parâmetros de processo

Os parâmetros de processo na eletrofiação de nanofibras de ZnO foram investigados. O diâmetro de nanofibras diminuiu quando a distância do coletor e vazão diminuíram, e quando a voltagem aumentou. A análise estatística mostra que apenas a contribuição da vazão é significativa no intervalo de confiança de 5%. Um tempo de calcinação de 6 horas e a temperatura de 500°C mostraram-se essenciais para remover completamente o PVA e para converter o ZnAc em ZnO.

Etapa III – Confeção dos compósitos e caracterização

Análises MEV mostraram que o tempo de sonificação de 5 minutos foi essencial para manter a estabilidade das nanofibras formadas. Pelas imagens MEV também foi possível observar que as nanofibras espalharam-se ao longo da matriz polimérica. Testes de AFM indicam um aumento da rugosidade e a possível presença de fibras próximas a superfície do corpo de prova.

Análises de TGA indicaram uma menor estabilidade térmica para o PLA/ZnO, provavelmente causada pela hidrólise catalisada pelo ZnO. Já as análises de DSC e DRX mostraram um aumento no grau de cristalinidade para o PLA/ZnO quando comparado ao PLA.

Testes de DMA indicaram um maior módulo E' para o PLA a T_{amb} , porém, conforme a temperatura aumentou, o PLA/ZnO passou a apresentar um módulo maior depois dos 30-35°C.

Condições cíclicas isotérmicas a 36,5°C foram aplicadas em corpos de prova sob solitação de tração para simular um teste de fadiga. O PLA rompeu antes de 1 h de teste (em torno de 1800 ciclos), enquanto o PLA/ZnO manteve-se íntegro (> 3600 ciclos). Um estudo do comportamento à fadiga até a completa ruptura dos corpos de prova pode elucidar o mecanismo de aumento de resistência das nanofibras no compósito.

As características bactericidas foram avaliadas para as fibras isoladas e para o compósito. As concentrações inibitórias das nanofibras de ZnO foram de 2 mg/mL para o *S. aureus*, 1 mg/mL para o *E. coli*, 2 mg/mL para a *Salmonella* e 0,5 mg/mL para a *Candida*. Os compósitos apresentaram apenas indícios de um efeito inibitório no plaqueamento, mas as condições do ensaio podem não ter sido favoráveis para a medição desse efeito. Em um teste quantitativo feito para a *E. coli* foi observada uma redução de 10 vezes para a quantidade de microrganismos que ficaram em contato com o PLA/ZnO quando comparado ao PLA puro.

7. CONCLUSÃO

Com os resultados obtidos neste trabalho foi possível concluir aspectos importantes para a obtenção de nanofibras cerâmicas obtidas por eletrofiação a partir de um veículo polimérico.

A obtenção de uma morfologia adequada das nanofibras de ZnO é fortemente influenciada pelas condições de processo, pela massa molar do polímero veículo e pelas características da solução.

O ZnO na forma de fibras mostrou ser um material com grande potencial para ser utilizado como reforço de matrizes poliméricas já que conferiu ao PLA uma importante melhora na resistência às solicitações cíclicas. A característica bactericida gerada pelo ZnO amplia esta aplicação para a área médica, como na engenharia de tecidos.

Associado a estas possibilidades este trabalho mostrou a confecção destes sistemas por impressão 3D, abrindo uma grande gama de aplicações devido à versatilidade que esse método possui para confeccionar peças com formatos complexos.

Este estudo abre um campo interessante para aplicação de compósitos de PLA com ZnO para pinos ou parafusos de implante, mas para isto vários outros testes importantes ainda precisariam ser feitos, principalmente no que diz respeito à citotoxicidade. Outras aplicações como, por exemplo, no campo de embalagens também são promissoras.

8. SUGESTÕES DE TRABALHOS FUTUROS

As seguintes sugestões para trabalhos futuros são apresentadas a seguir:

- Avaliação dos parâmetros de ambiente na confecção das nanofibras de ZnO, já que eles poderiam, somados aos outros parâmetros, afetarem de alguma forma o diâmetro final das nanofibras;

- Avaliação da porosidade das nanofibras de ZnO, pois comprovada a existência de porosidade nas nanofibras teria-se uma área de contato maior, característica que poderia ser explorada durante testes mecânicos e antimicrobianos;

- Estudo dos parâmetros de ultrassom na dispersão das nanofibras no PLA, para tentar conseguir uma melhor dispersão sem afetar a morfologia das nanofibras;

- Uso de PLA de grau médico para os ensaios, buscando um resultado mais próximo da hipótese de aplicação sugerida;

- Testes com concentrações maiores de ZnO dispersas na matriz de PLA, visando avaliar como se comportaria o novo compósito diante dos testes mecânicos, térmicos e antimicrobianos;

- Avaliação das propriedades citotóxicas do compósito, já que elas são fundamentais para se estipular os limites de nanofibras de ZnO que poderiam ser usadas numa aplicação prática.

9. REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ARANHA, I. B.; LUCAS, E.F. Poli (Álcool Vinílico) Modificado com Cadeias Hidrocarbônicas: Avaliação do Balanço Hidrófilo/Lipófilo. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 4, 2001.

ASHBEE, K. H. G. **Fundamental Principles of Fiber Reinforced Composites**. 2ª ed., Boca Raton: CRC, 1993.

ASOKAN, K.; PARK, J.Y.; CHOI, S.-W.; KIM, S.S. Nanocomposite ZnO-SnO₂ nanofibers synthesized by electrospinning method. **Nano Express**, v. 5, p. 747-752, 2010.

ATKINS, P.W. **Physical Chemistry**. 5ª Ed, Oxford, Oxford University Press, 1994.

AURAS, R.; HARTE, B.; SELKE, S. An overview of polylactides as packaging materials. **Macromolecular Bioscience**, v. 4, p. 835-864, 2004.

AURAS, R.; LIM, L.-T.; SELKE, S.E.M.; TSUJI, H. Poly(Lactic Acid): Synthesis, Structures, Properties, Processing and Applications. John Wiley & Son, Hoboken, NJ, 2010.

AZAD, A.-M. Fabrication of transparent alumina (Al₂O₃) nanofibers by electrospinning. **Materials Science and Engineering: A**, v. 435-436, p. 468-473, 2006.

AZAD, A.-M. Fabrication of yttria-stabilized zirconia nanofibers by electrospinning. **Materials Letters**, v.60, p.67-72, 2006.

BAN, C.; CHERNOVA, N.A.; WHITTINGHAM, M.S. Electrospun nano-vanadium pentoxide cathode. **Electrochemistry Communications**, v. 11, p. 522-525, 2009.

BARHATE, R.S.; RAMAKRSHINA, S. Nanofibrous filtering media: Filtration problems and solutions from tiny materials. **Journal of Membrane Science**, v. 296, p. 1-8, 2007.

BARRON, J.A.; RINGEISEN, B.R.; KIM, H.; SPARGO, B.J.; CHRISEY, D.B. Application of laser printing to mammalian cells. **Thin Solid Films**, v. 453, p. 383–387, 2004.

BARRY, A.L. Procedures and theoretical considerations for testing antimicrobial agents in agar media. In: Lorian, **Antibiotics in Laboratory Medicine**. 3^a ed. Baltimore: The Williams & Wilkins Co., Md, 1991.

BEHONICK, D.J.; XING, Z.; LIEU, S.; BUCKLEY, J.M.; LOTZ, J.C.; MARCUCIO, R.S.; WERB, Z.; MICLAU, T.; COLNOT, C. Role of matrix metalloproteinase 13 in both endochondral and intramembranous ossification during skeletal regeneration. **PLOS One**, v. 2, 2007.

BERTOLO, M.; COLTELLI, M.B.; MIRAGLIA, L.; NARDUCCI, P.; BRONCO, S. Surface energy inducing phase distribution in films of binary polymeric blend. **Polymer**, v. 20, p. 1-11, 2005.

BET-MOUSHOUL, E.; MANSOURPANAH, Y.; FARHADI, Kh.; TABATABAEI, M. TiO₂ nanocomposite based polymeric membranes: A review on performance improvement for various applications in chemical engineering processes. **Chemical Engineering Journal**, v. 283, p. 29-46, 2016.

BETTELHEIM, F.A.; BROWN, W.H.; CAMPEBELL, M.K.; FARRELL, S.O. **Introdução à química geral**. Cengage Learning, São Paulo, 2012.

BHARDWAJ, N.; KUNDU, S.C. Electrospinning: A fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology Advances**, v. 28, p. 325-347, 2010.

BHATTACHARYYA, S.; GEDANKEN, A. A template-free, sonochemical route to porous ZnO nano-disks. **Microporous and Mesoporous Materials**, v. 110, p. 553–559, 2008.

BHATTE, K.D.; FUJITA, S.-I.; ARAI, M.; PANDIT, A.B.; BHANAGE, B.M. Ultrasound assisted additive free synthesis of nanocrystalline zinc oxide. **Ultrasound Sonochemistry**, v. 18, p.54-58, 2011.

BIRDI, K.S. **Handbook of Surface and Colloid Chemistry**. New York, CRC Press, 1997.

BOGAERT, J.C.; COSZACH, P. Poly(lactic acids): A potential solution to plastic waste dilemma. **Macromolecule Symposium**, v. 153, p. 287-303, 2000.

BOHANDY, J.; KIM, B.; ADRIAN, F. Metal deposition from a supported metal film using an excimer laser. **Journal of Applied Physics**, v. 60, p. 1538–1539, 1986.

BOLAND, E.D. Poly (Glycolic Acid). In: Bowlin GL, Wnek GE, editors. Encyclopedia of biomaterials and biomedical engineering, vol. 2. New York: Marcel Dekker, Inc; 2004b. p. 1246-1253.

BOTELHO, E. C.; COSTA, M. L.; REZENDE, M. C. **Compósitos Estruturais**. São Paulo: Artliber, 2011.

BOURELL, L. D.; BEAMAN, J.J.; LEU, M.C.; ROSEN, D.W. A Brief History of Additive Manufacturing and the 2009 Roadmap for Additive Manufacturing: Looking Back and Looking Ahead. **RapidTech 2009: US-TURKEY Workshop on Rapid Technologies**, Istanbul, 24 setembro 2009.

BRAYNER, R.; FERRARI-ILIOU, R.; BRINOIS, N.; DJEDIAT, S.; BENEDETTI, M.F.; FIÉVET, F. Toxicological impact studies based on Escherichia coli bacteria in ultrafine ZnO nanoparticles colloidal medium. **Nano Letters**, v. 6, p. 866-870, 2006.

BRETAS, R.E.S.; D'ÁVILA, M.A. **Reologia de polímeros fundidos**. São Carlos: EdUSCar, 2000.

BRODKEY, R.S **The phenomena of fluid motions**. Dover Publications, Inc.; New York, 1967.

BUCHKO, C.J.; CHEN, L.C.; SHEN, Y.; MARTIN, D.C. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, p. 7397-7407, 1999.

BUSSIÈRE, P. O.; THERIAS, S.; GARDETTE, J.L.; MURARIU, M.; DUBOIS, P.; BABA, M. Effect of ZnO nanofillers treated with triethoxy caprylsilane on the isothermal and non-isothermal crystallization of poly(lactic acid). **Physical Chemistry Chemical Physics**, v. 14, p. 12301-12308, 2012.

BUSSIÈRE, P.-O.; PEYROUX, J.; CHADEYRON, G.; THERIAS, S. Influence of functional nanoparticles on the photostability of polymer materials: Recent progress and further applications. **Polymer Degradation and Stability**, v. 98, p. 2411-2418, 2013.

CANEVAROLO Jr., S.V. **Ciência dos Polímeros**. 2 ed. São Paulo: Artliber, 2006.

CALLISTER, W. D. **Fundamentals of Materials Science and Engineering - an integrated approach**. 7^a ed. New York: John Wiley & Sons, Inc., 2007.

CALVÃO, P.S. Estudo da influência da composição na morfologia e propriedades reológicas das blendas PMMA/PS e PMMA/PP com e sem adição do copolímero (PP-g-PMA). **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo. 2004.

CAPLAN A. New era of cell-based orthopedic therapies. **Tissue Engineering Part B: Reviews**, v. 15, p. 195-200, 2009.

CARVALHO, B.; BUENO, H.; OLIVEIRA, L.; FAGGIAN, S.; PAVIA, V.; SOUZA, D.C.P. Nova análise comparativa: A relação entre tensão superficial e viscosidade. **IX Simpósio de Base Experimental das Ciências Naturais**. UFABC, 2011.

CELE, H.M.; OJIJO, V.; CHEN, H.; KUMAR, S.; LAND, K.; JOUBERT, T.; VILLIERS, M.F.R.; RAY, S.S. Effect of nanoclay on optical properties of PLA/clay composite films. **Polymer Testing**, v. 36, p. 24-41, 2014.

CENSI, R.; PUTTEN, S.; VERMONDEN, T.; MARTINO, P.; NOSTRUM, C.F.; HARMSSEN, M.C.; BANK, R.A.; HENNINK, W.E. The tissue response to photopolymerized PEG-p(HPMAM-lactate)-based hydrogels. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 97A, p. 219–229, 2011.

CHANDRA, R.; RUSTGI, R. Biodegradable Polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 23, p.1273-1335, 1998.

CHANG, C.C.; BOLAND, E.D.; WILLIAMS, S.K.; HOYING, J.B. Direct-write bioprinting three-dimensional biohybrid systems for future regenerative therapies. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 98B, p. 160–170, 2011.

CHANG, C.; LIMKRAILASSIRI, K.; LIN, L. Continuous near-field electrospinning for large area deposition of orderly nanofiber patterns. **Applied Physics Letters**, v. 93, p. 123111, 2008.

CHANG, R.; NAM, J.; SUN, W. Direct cell writing of 3D microorgan for in vitro pharmacokinetic model. **Tissue Engineering Part C: Methods**, v. 14, p. 157–166, 2008.

CHEN, Z.-G.; WEI, B.; MO, X.-M.; CUI, F.-Z. Diameter control of electrospun chitosa-collagen fibers. **Journal of Polymer Science Part B – Polymer Physics**, v. 47, p. 1949-1955, 2009.

CHENG, B.; SAMULSKI, E. T. Hydrothermal synthesis of one-dimensional ZnO nanostructures with different aspect ratios. **Chemical Communications**, Issue 8, p. 986-987, 2004.

CHENG, H.; CHENG, J.; ZHANG, Y.; WANG, Q. M. Large-scale fabrication of ZnO micro-and nano-structures by microwave thermal evaporation deposition. **Journal of Crystal Growth**, v. 299, 2007.

CHO, D.; HOEPKER, N.; FREY, M.W. Fabrication and characterization of conducting polyninyl alcohol nanofibers. **Materials Letters**, v. 68, p. 293-295, 2012.

CHO, Y.-H.; LEE, S.-J.; LEE, J.Y.; KIM, S.W.; LEE, C.B.; YOUNGLEE, W.Y.; YOON, M.S. Antibacterial effect of intraprostatic zinc injection in a rat model of chronic bacterial prostatitis. **International Journal of Antimicrobial Agents**, v. 19, p. 576-582, 2002.

CHOI, S.-H.; ANKONINA, G.; Y., D.-Y.; OH, S.-G.; HONG, J.-M.; ROTHSCHILD, A.; KIM, I.-D. Hollow ZnO nanofibers fabricated using electrospun polymer templates and their electronic transport properties. **ACS Nano**. v. 3, p. 2623-2631, 2009.

CHRISEY, D.B. Materials processing: the power of direct writing. **Science**, v. 289, p. 879–881, 2000.

CLARINVAL, A. M.; HALLEUX, J. Classification of biodegradable polymers. **Biodegradable polymers for industrial applications**, v. 3, 2005.

CLEGG, D.W.; COLLYER, A.A. **Rheological Measurement** 2^a Ed, London, Chapman & Hall, 1998.

CLSI. Método de Referência para Testes de Diluição em Caldo para Determinação da Sensibilidade de Leveduras à Terapia Antifúngica – 2^a. edição. Documento CLSI M27-A2, Vol. 22, no. 15; 2002.

CLSI. Methods for Dilution Antimicrobial Susceptibility Tests for Bacteria That Grow Aerobically; Approved Standard – Ninth Edition. CLSI document M07-A9. Wayne, PA: Clinical and Laboratory Standards Institute; 2012.

COHEN, D.L.; MALONE, E.; LIPSON, H.; BONASSAR, L.J. Direct freeform fabrication of seeded hydrogels in arbitrary geometries. **Tissue Engineering**, v. 12, p. 1325–1335, 2006.

COLINA, M.; SERRA, P.; FERNANDEZ-PRADAS, J.M.; SEVILLA, L.; MORENZA, J.L. DNA deposition through laser induced forward transfer. **Biosensor and Bioelectronics**, v. 20, p. 1638–1642, 2005.

CORRADI, A. B.; BONDIOLI, F.; FERRARI, A. M.; MANFREDINI, T. Synthesis and characterization of nanosized ceria powders by microwave–hydrothermal method, **Materials Research Bulletin**, v. 41, 2006.

COSTA, R. G. F. Preparação e caracterização de nanocompósitos à base de poli(álcool vinílico) carregados com nanopartículas de propriedades bactericidas via eletrofiliação. **Tese de Doutorado**. Universidade Federal de São Carlos (UFSCAR), 2011.

COUTU, D.L.; YOUSEFI, A.M.; GALIPEAU, J. Three-dimensional porous scaffolds at the crossroads of tissue engineering and cell-based gene therapy. **Journal of Cellular Biochemistry**, v. 108, p. 537-546, 2009.

COLEMAN, V.A.; JAGADISH, C. Zinc Oxide bulk, thin films and nanostructures: Processing, properties and applications. 1ª Ed. Camberra, AUS: Elsevier Science, p. 600, 2006.

CUI, X.; BREITENKAMP, K.; FINN, M.G.; LOTZ, M.; D’LIMA, D.D. Direct human cartilage repair using three-dimensional bioprinting technology. **Tissue Engineering Part A**, v. 18, p.1304–1312, 2012.

CUI, W.; LI, X.; ZHOU, S.; WENG, J. Investigation on process parameters of electrospinning system through orthogonal experimental design. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 103, p. 3105-3112, 2007.

DAI, Y.; LIU, W.; FORMO, E.; SUN, Y.; XIA, Y. Ceramic nanofibers fabricated by electrospinning and their applications in catalysis, environmental science, and energy technology. **Polymers Advanced Technology**, v. 22, p. 326-338, 2011.

DAI, Y.; LU, X.; MCKIERNAN, M.; LEE, E. P.; SUN, Y.; XIA, Y. Hierarchical nanostructures of K-birnessite nanoplates on anatase nanofibers and their application for decoloration of dye solution. **Journal of Materials Chemistry**, v. 20, p. 3157-3162, 2010.

DAVIS, S. S.; ILLUM, L.; STOLNIK, S. Polymers in Drug Delivery. **Colloid & Interface Science**, v. 1, p. 660-666, 1996.

DE COPPI, P.; BARTSCH JR, G.; MINHAJSIDDIQUI, M.; XU, T.; SANTOS, C.C.; PERIN, L.; MOSTOSLAVSKY, G.; SERRE, A.C.; SNYDER, E.Y.; YOO, J.J.; FURTH, M.E.; SOKER, S.; ATALA, A. Isolation of amniotic stem cell lines with potential for therapy. **Nature Biotechnology**, v. 25, p. 100–106, 2007.

DE VRIEZE, S.; VAN CAMP, T.; NELVIG, A.; HAGSTRÖM, B.; WESTBROEK, P.; DE CLERCK, K. The effect of temperature and humidity on electrospinning. **Journal of Materials Science**, v. 44, p. 1357-1362, 2009.

DEMERLIS, C.C.; SCHONEKER, D.R. Review of the oral toxicity of polyvinyl alcohol (PVA). **Food and Chemical Toxicology**, v. 41, p. 319–326, 2003.

DING, B.; WANG, M.; YU, J.; SUN, G. Gas Sensors Based on Electrospun Nanofibers. **Sensors**, v. 9, p. 1609, 2009.

DOWLING, N. E. **Mechanical Behavior of Materials: engineering methods for deformation, fracture and fatigue**. ed. 2. New Jersey: Prentice-Hall, Inc., 1998.

DU, Y.; WU, T.; YAN, N.; KORTSCHOT, M.T.; FARNOOD, R. Fabrication and characterization of fully biodegradable natural fiber-reinforced poly(lactic acid) composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 56, p. 717-723, 2014.

DUAN, B.; DONG, C.; YUAN, X.; YAO, K. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly(ethylene oxide). **Journal of Biomaterials Science**, v. 15, p. 797-811; 2004.

DUAN, B.; HOCKADAY, L.A.; KANG, K.H.; BUTCHER, J.T. 3D bioprinting of heterogeneous aortic valve conduits with alginate/gelatin hydrogels. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 101A, p. 1255–1264, 2013.

DURSELEN, L.; DAUNER, M.; HIERLEMANN, H.; PLANCK, H.; CLAES, L.E.; IGNATIUS, A. Resorbable polymer fibers for ligament augmentation. **Journal of Biomedical Materials Research Part A**, v. 58, p. 666-672, 2001.

ELOFF, J.N. A sensitive and quick microplate method to determine the minimal inhibitory concentration of plant extracts for bacteria. **Planta Medica**, v. 64, p. 711-713, 1998.

EPPLEY, B.L.; MORALES, L.; WOOD, R.; PENSLER, J.; GOLDSTEIN, J.; HAVLIK, R.J.; HABAL, M.; LOSKEN, A.; WILLIAMS, J.K.; BURSTEIN, F.; ROZZELLE, A.A.; SADOVE, M. Resorbable PLLA-PGA plate and screw fixation in pediatric craniofacial surgery: clinical experience in 1883 patients. **Plastic & Reconstructive Surgery**, v. 114, p. 850-856, 2004.

ESPINEL-INGROFF, A.; PFALLER, M. A. Antifungal agents and susceptibility tests. In: MURRAY, P. R.; BARON, E. J.; PFALLER, M. A.; TENOVER, F. C.; YOLKEN, R. H. **Manual of clinical microbiology**. 6th.ed. Washington, DC: C. V. Mosby, 1995.

FANG, X.; MA, H.; XIAO, S.; SHEN, M.; GUI, R.; CAO, X.; SHI, X. Facile immobilization of gold nanoparticles into electrospun polyethyleneimine/polyvinyl alcohol nanofibers for catalytic applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, p. 4493-4501, 2011.

FARAHANI, R.D.; DUBÉ, M.; THERRIAULT, D. Three-Dimensional Printing of Multifunctional Nanocomposites: Manufacturing Techniques and Applications. **Advanced Materials**, v. 28, p. 5794-5821, 2016.

FASHANDI, H.; KARIMI, M. Pore formation in polystyrene fiber by superimposing temperature and relative humidity of electrospinning atmosphere. **Polymer**, v. 53, p. 5832-5849, 2012.

FENG, J. J. Stretching of an electrified non-Newtonian jet: A model for electrospinning. **Physics of Fluids**, v. 14, p. 3912, 2002.

FENG, J. J. Stretching of a straight electrically charged viscoelastic jet. **Journal of Non-Newtonian Fluid Mechanics**, v. 116 p. 55, 2003.

FERGUSON, S. J.; WEBER, U.; RECHENBERG, B.; MAYER, J. Enhancing the mechanical integrity of the implant-bone interface with BoneWelding technology: Determination of Quasi-Static interfacial strength and fatigue resistance. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 77B, p. 13-20, 2006.

FIGUEIREDO, C. H., OLIVEIRA, L. M., SOUZA, C. F. A., SOUZA, J. B. Avaliação de impactos ambientais em hidrelétricas: Análise de diferentes concepções de aproveitamento na bacia do rio Doce, 2011. www.cerpch.unifei.edu.br/artigos/avaliacao-de-impactos-ambientais-em-hidreletricas.html. acessado em 07/01/2012.

FINOTTI, P.F.M.; COSTA, L.C.; CAPOTE, T.S.O.; SCAREL-CAMINAGA, R.M.; CHINELATTO, M.A. Immiscible poly(lactic acid)/poly(ϵ -caprolactone) for temporary implants: Compatibility and cytotoxicity. **Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials**, v.68, p.155-162, 2017.

FIORE, V.; BOTTA, L.; SCAFFARO, R.; VALENZA, A.; PIRROTTA, A. PLA based biocomposites reinforced with *Arundo donax* fillers. **Composites Science and Technology**, v. 105, p. 110-117, 2014

FISPQ, Ficha de Informações de Segurança de Produtos Químicos, Quirios, 2012. <http://www.quirios.com.br/Produto/PDF/ACETATO%20DE%20ZINCO.pdf> Acessado em: 19/01/2017

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, p. 4585, 1999.

FORMO, E.; CAMARGO, P.H.C.; LIM, B.; JIANG, M.; XIA, Y. Functionalization of ZrO₂ nanofibers with Pt nanostructures: The effect of surface roughness on nucleation mechanism and morphology control. **Chemical Physics Letters**, v. 476, p. 56-61, 2009.

FREIBURGHAUS, F.; KAMINSKY, R.; NKUNYA, M. H. H.; BRUN, R. Evaluation of African medicinal plants for their in vitro trypanocidal activity. **Journal of Ethnopharmacology**, v. 55, p. 1-11, 1996.

FREITAS, C.A. Morfologia de blendas ternárias compatibilizadas. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo. 2005.

FRIDRIKH, S. V.; YU, J. H.; BRENNER, M. P.; RUTLEDGE, G. C. Controlling the fiber diameter during electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 40, p. 144502-1 – 144502-4, 2003.

FROST, H. M. Presence of Microscopic cracks in vivo in bone. **Henry Ford Hosp Med Bull**, v. 8, p.25-35, 1960.

FU, Q.; JIN, Y.; SONG, X.; GAO, J.; HAN, X.; JIANG, X.; ZHAO, Q.; YU, D. Size-dependent mechanical properties of PVA nanofibers reduced via air plasma treatment. **Nanotechnology**, v. 21, p. 5703-5707, 2010.

FUKUZAKI, H.; YOSHIDA, M.; ASANO, M.; KUMAKURA, M. Synthesis of copoly (D,L-lactic acid) with relatively low molecular weight and in vitro degradation. **European Polymer Journal**, v. 25, p. 1019-1026, 1989.

GARCIA, A. P. Síntese de óxido de Zinco nanoestruturado por combustão em solução e caracterização de propriedades microestruturais e atividade fotocatalítica. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal do Rio Grande do Sul, Porto Alegre, 2011.

GARLOTTA, D. A literature review of Poly(lactic acid). **Journal of polymers and the environment**, v. 9, n. 2, p. 63-84, 2002.

GENSHEIMER, M.; BECKER, M.; BRANDIS-HEEP, A.; WENDORFF, J. H.; THAUER, R. K.; GREINER, A. Novel Biohybrid materials by electrospinning: Nanofibers of Poly(ethylene oxide) and Living Bacteria. **Advanced Materials**, v. 19, p. 2480-2482, 2007.

GEORGE, S.; POKHREI, S.; XIA, T.; GILBERT, B.; JI, Z.; SCHOWALTER, M.; ROSENAUER, A.; DAMOISEAUX, R.; BRADLEY, K.A.; MÄDLER, L.; NEL, A.E. Use of a rapid cytotoxicity screening approach to engineer a safe zinc oxide nanoparticle through iron doping. **ACS Nano**, v. 4, p. 15-29, 2010

GLORDANO, T.H.; DRUMMOND, S.E. The potentiometric determination of stability constants for zinc acetate complexes in aqueous solutions to 295°C. **Geochimica et Cosmochimica Acta**, v. 155, p.2401-2415, 1991.

GOGOLEWSKI, S.; JOVANOVIĆ, M.; PERREN, S.M.; DILLON, J.G.; HUGHES, M.K. Tissue response and *in vivo* degradation of selected polyhydroxyacids: Polylactides (PLA), poly(3-hydroxybutyrate) (PHB), and poly(3-hydroxybutyrate-*co*-3-hydroxyvalerate) (PHB/VA). **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 27, p. 1135-1148, 1993.

GOHARSHADI, E.K.; DING, Y.; JORABCHI, M.N.; NANCARROW, P.; Ultrasound-assisted green synthesis of nanocrystalline ZnO in the ionic liquid [hmin][NTf₂]. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 16, p. 120-123, 2009.

GORDON, J. E. **The new science of strong materials**. 2 ed. England, UK: Penguin, 1976.

GUERRINI, L. M.; OLIVEIRA, M. P. de; BRANCIFORTI, M. C.; CUSTÓDIO, T. A.; BRETAS, R. E. S. Thermal and structural characterization of nanofibers poly(vinyl alcohol) produced by electrospinning. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 112, p. 1680, 2009.

GUILLEMOT, F.; SOUQUET, A.; CATROS, S.; GUILLOTIN, B. Laser-assisted cell printing: principle, physical parameters versus cell fate and perspectives in tissue engineering. **Nanomedicine**, v. 5, p. 507–515, 2010.

GUILLOTIN, B.; SOUQUET, A.; CATROS, S.; DUOCASTELLA, M.; PIPPENGER, B.; BELLANCE, S.; BAREILLE, R.; RÉMY, M.; BORDENAVE, L.; AMÉDÉE, J.; GUILLEMOT, F. Laser assisted bioprinting of engineered tissue with high cell density and microscale organization. **Biomaterials**, v. 31, p. 7250–7256, 2010.

GUO, S.-Z.; GOSSELIN, F.; GUERIN, N.; LANOUILLE, A.-M.; HEUZEY, M.-C.; THERRIAULT, D. Solvent-cast three-dimensional printing of multifunctional microsystems. **Small**, v. 9, p. 4118-4122, 2013.

GUPTA, T. K. Application of zinc oxide varistors. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 73, p. 1817, 1990.

HAN, T.; RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Buckling of jets in electrospinning. **Polymer**, v. 48, p. 6064, 2007.

HAN, T.; RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Pendulum-like motion of straight electrified jets. **Polymer**, v. 49, p. 2160, 2008.

HARRIS, A. M.; LEE, E. C. Improving mechanical performance of injection molded PLA by controlling crystallinity. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 2246-2255, 2008.

HASSOUNA, F.; RAQUEZ, J.-M.; ADDIEGO, F.; TONIAZZO, V.; DUBOIS, P.; RUCH, D. New development on plasticized poly(lactide): Chemical grafting of citrate on PLA by reactive extrusion. **European Polymer Journal**, v. 48, p. 404-415, 2012

HOHMAN, M. M.; SHIN, M.; RUTLEDGE, G.; BRENNER, M. P. Electrospinning and electrically forced jets. I. Stability theory. **Physics of Fluids**, v. 13, p. 2201, 2001.

HONNIBAL, J.R. The application of 3D printing in reconstructive surgery. **Dissertação de Mestrado**. University of Stellenbosch, 2010.

HOOSHMAND, T.; NOORT, R., KESHVAD, A. Bond durability of the resin-bonded and silane treated ceramic surface. **Dental Materials**, v.18, p. 179-188, 2002.

HU, H.; HUANG, X.; DENG, C.; CHEN, X.; QIAN, Y. Hydrothermal synthesis of ZnO nanowires and nanobelts on a large scale. **Materials Chemistry and Physics**, v. 106, p. 58, 2007.

HU, Y.; GU, X.; YANG, Y.; HUANG, J.; HU, M.; CHEN, W.; TONG, Z.; WANG, C. Facile fabrication of poly(L-lactic acid)-grafted hydroxyapatite/poly(lactic-co-glycolic acid) scaffolds by pickering internal phase emulsion templates. **Applied Materials & Interfaces**, v. 6, p. 17166-17175, 2014.

HUANG, A.; YAO, W.; CHEN, F. Analysis of fatigue life of PMMA at different frequencies based on a new mechanics model. **Mathematical Problems in Engineering**, v. 2014, 2014.

HUANG, J.; XIA, C.; CAO, L.; ZENG, X. Facile microwave hydrothermal synthesis of zinc oxide onedimensional nanostructure with three-dimensional morphology. **Materials Science and Engineering B**, v. 150, p.187, 2008.

HUANG, Z.; ZHANG, Y.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. A review on polymer nanofibers by electrospinning and their applications in nanocomposites. **Composite Science and Technology**, v. 63, p. 2223-2253, 2003.

IJIMA, S. Helical Microtubules of Graphitic Carbon. **Nature**, v. 354, p. 56, 1991.

IMOLA, M.J.; SCHRAMM, V.L. Resorbable internal fixation in pediatric cranial base surger. **Laryngoscope**, v. 112, p. 1897-1901, 2009.

IWATA, T. DOI, Y. Morphology and enzymatic degradation of poly (L´lactic acid) single crystals. **Macromolecules**, v. 31, p. 2461-2467, 1998.

JACOBS, V.; ANANDJIWALA, R.D.; MAAZA, M. The influence of electrospinning parameters on the structural morphology and diameter of electrospun nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 115, p. 3130-3136, 2010.

JAIN, R. A. The manufacturing techniques of various drug loaded biodegradable poly (lactide-co-glycolide) (PLGA) devices. **Biomaterials**, v. 21, p. 2475-2490, 2000.

JANORKAR, A.V.; METTERS, A.T.; HIRT, D.E. Modification of poly(lactic acid) films: Enhanced wettability from surface-confined photografting and increased degradation rate due to an artifact of the photografting process. **Macromolecules**, v. 37, p. 9151-9159, 2004.

JAYARAMUDU, J.; DAS, K.; SONAKSHI, M.; REDDY, G.S.M.; ADERIBIGBE, B.; SADIKU, R.; RAY, S.S. Structure and properties of highly toughened biodegradable polylactide/ZnO biocomposite films. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 64, p. 428-434, 2014.

JIA, B.; GAO, L. Synthesis and characterization of single crystalline PbO nanorods via a facile hydrothermal method. **Materials Chemistry and Physics**, v. 100, p. 351, 2006.

JIA, J.; DUAN, Y.-Y.; WANG, S.-H.; ZHANG, S.-F.; WANG, Z.-Y. Preparation and characterization of antibacterial silver-containing nanofibers for wound dressing applications. **Journal of US-China Medical Science**, v. 4, p.52-54, 2007.

JIN, M.; ZHANG, X.; EMELINE, A. V.; LIU, Z.; TRYK, D. A.; MURAKAMI, T. FUJISHIMA, A. Fibrous TiO₂-SiO₂ nanocomposite photocatalyst. **Chemistry Community**, v. 43, p. 4483, 2006.

JOHN, R.P.; NAMPOOTHIRI, K.M.; PANDEY, A. Solid-state fermentation for L-lactic acid production from agro wastes using *Lactobacillus delbrueckii*. **Process Biochemistry**, v. 41, p. 759–763, 2006.

JOHNSEN, B.B.; KINLOCH, A.J.; MOHAMMED, R.D.; TAYLOR, A.C.; SPRENGER, S. Toughening mechanisms of nanoparticle modified epoxy polymer. **Polymer**, v. 48, p. 530-541, 2007.

JOUANNIN, C.; TOURNÉ-PÉTEIH, C.; DARCOS, V.; SHARKAWI, T.; DEVOISSELLE, J.-M.; GAVEAU, P.; DIEUDONNÉ, P.; VIOUX, A.; VIAU, L. Drug delivery systems based on pharmaceutically active ionic liquids and biocompatible poly(lactic acid). **Journal of Materials Chemistry B**, v. 2, p.3133, 2014.

JUN, Z.; HOU, H.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J. H.; GREINER, A. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning – Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. **E-polymers**, v. 9, 2003.

JUNIOR, W. J. P. S.; DEBACHER, N. A. Determinação de propriedades superficiais da argila montmorilonita em suspensão aquosa de PVA com diferentes graus de hidrólise. **Relatório Final de Estágio**. Universidade Federal de Santa Catarina. 2006.

KALE, G.; AURAS, R.; SINGH, S.P. Degradation of commercial biodegradable packages under real composting and ambient exposure conditions. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 14, p. 317-334, 2006.

KALIA, SUSHEEL; KAITH, B. S.; KAUR, I. Pre treatments of natural fibers and their application as reinforcing material in polymer composites - A review. **Polymer Engineering and Science**, v. 49, n. 7, p. 1253-1272, 2009.

KAO, C.-T.; LIN, C.-C.; CHEN, Y.W.; YEH, C.-H.; FANG, H.-Y.; SHIE, M.-Y. Poly(dopamine) coating of 3D printed poly(lactic acid) scaffolds for bone tissue engineering. **Materials Science and Engineering C**, v. 56, p. 165-173, 2015.

KATO, K.; NISHIDA, M.; ITO, K.; TOMITA, M. Characterization of silica particles prepared via urease-catalyzed urea hydrolysis and activity of urease in sol-gel silica matrix. **Applied Surface Science**, v. 262, p. 69-75, 2012.

KAWAI, T.; RAHMAN, N.; MATSUBA, G.; NISHIDA, K.; KANAYA, T.; NAKANO, M.; OKAMOTO, H.; KAWADA, J.; USUKI, A.; HONMA, N.; NAKAJIMA, K.; MATSUDA, M. Crystallization and melting behavior of poly(L-lactic acid). **Macromolecules**, v. 40, p. 9463–9469, 2007.

KELLOMÄKI, M.; NIIRANEN, H.; PUUMANEN, K.; ASHAMMAKHI, N.; WARIS, T.; TÖRMÄLA, P. Bioabsorbable scaffolds for guided bone regeneration and generation. **Biomaterials**, v. 21, p. 2495-2505, 2000.

KENAWY, E.-R.; LAYMAN, J.M.; WATKINS, J.R.; BOWLIN, G.L.; MATTHEWS, J.A.; SIMPSON, D.G.; WNEK, G.E. Electrospinning of poly(ethylene-co-vinyl alcohol) fibers. **Biomaterials**, v. 24, p. 907-913, 2003.

KENDALL, D. P. in *Fatigue of Filamentary Composite Materials*, ASTM STP 636, K. L. Reifsnider and K. N. Lauraitis, Eds., American Society for Testing and Materials, p. 47-56, 1977.

KHALIL, S.; SUN, W. Biopolymer deposition for freeform fabrication of hydrogel tissue constructs. **Materials Science and Engineering: C**, v. 27, p. 469–478, 2007.

KHIL, M.-S.; CHA, D.-I.; KIM, H.Y.; KIM, I.-S.; BHATTARAI, N. Electrospun nanofibrous polyurethane membrane as wound dressing. **Journal of Biomedical Materials Research**, v. 67B, p. 675-679, 2003.

KIM, I.-D.; HONG, J.-M.; LEE, B. H.; KIM, D. Y.; JEON, E.-K.; CHOI, D.-K.; YANG, D.-J. Dye-sensitized solar cells using network structure of electrospun ZnO nanofiber mats. **Applied Physics Letters**, vol. 91, p. 163109-163109-3, 2007.

KIM, S. J.; LEE, C. K.; KIM, S. I. Effect of ionic salts on the processing of poly(2-acrylamido-2-methyl-q-propane sulfonic acid) nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 96, p. 1388, 2005.

KLINGSHIRN, C. ZnO: From basics towards applications. **Physica Statu Solidi (b)**, v. 244, n. 9, p. 3027-3073, 2007.

KOENING, M. F.; HUANG, S. J. Biodegradable blends and composites of polycaprolactone and starch derivatives. **Polymer**, v. 36, p. 1877, 1995.

KOŁODZIEJCZAK-RADZIMSKA, A.; JESIONOWSKI, T. Zinc Oxide – From Synthesis to Application: A Review. **Materials**, v. 7, p. 2833-2881, 2014.

KONEMAN, E.W.; ALLEN, S.D.; JANDA, W.M.; SCHRECKENBERGER, P.C.; WINN, W.C. **Diagnóstico Microbiológico**. 5ª ed. Rio de Janeiro: Medsi, 2001.

KOSKI, A.; YIM, K.; SHIVKUMAR, S. Effect of molecular weight on fibrous PVA by electrospinning. **Material Letters**, v. 58, p. 493-497, 2004.

KRUTH, J.P.; MERCELIS, P.; VAN VAERENBERGH, J.; FROYEN, L.; ROMBOUTS, M. Advances in Selective Laser Sintering, **Proceedings of the 1st International Conference on Advanced Research in Virtual and Rapid Prototyping (VRAP)**, p. 59-70, 2003.

KUMAR, S.K.; JONES, R.L. Dominance of density variations in determining the molecular weight dependence of surface tension of polymer infilms of a binary polymeric blend. **Polymer**, v. 20, p. 1-11, 2005.

KUNZ, S. C, BEAUMONT, W.R. in Fatigue of Composite Materials, ASTM STP 569, American Society for Testing and Materials, p. 71-94, 1975.

LASPRILLA, A.J.R.; MARTINEZ, G.A.R.; LUNELLI, B.H.; JARDINI, A.L.; FILHO, R.M. Poly-lactic acid synthesis for application in biomedical devices – A review. **Biotechnology Advances**, v. 30, p. 321-328, 2012.

LEÃO, T. P. MARTINS, M. A., SANTOS, S. B., CARNEIRO, A. C. O. Determination of water content in ethanol by electrical conductivity technique. **Global Science Technology**, v. 3, n. 2, p.19-29, 2010.

LEE, J.Y.; SU, K.E.; CHAN, E.P.; ZHANG, Q.; EMRICK, T.; CROSBY, A.J. Impact of surface-modified nanoparticles on glass transition temperature and elastic modulus of polymer thin films. **Macromolecules**, v. 40, p. 7755-7757, 2007.

LEE, K.H.; KIM, H.Y.; LA, Y.M.; LEE, D.R.; SUNG, N.H. Influence of mixing solvent with tetrahydrofuran and N,N-dimethylformamide on electrospun poly(vinyl chloride) nonwoven mats. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 2259-2268, 2002.

LEE, S. Multifunctionality of layered fabric systems based on electrospun polyurethane / zinc oxide nanocomposite fibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, p. 3652-3658, 2009.

LEGRAND, D.G.; GAINES, G.L. The molecular weight dependence of polymer surface tension. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 31, p. 162-167, 1969.

LEPOINT, T.; MULLIE, F. What exactly is cavitation chemistry?. **Ultrasonics Sonochemistry**, v. 1, p. 13-22, 1994.

LI, D.; MCCANN, J.T.; XIA, Y.; MARQUEZ, M. Electrospinning: A simple and versatile technique for producing ceramic nanofibers and nanotubes. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 1861-1869, 2006.

LI, D.; HANEDA, H. Morphologie of Zinc Oxide particles and their effects on photocatalysis. **Chemosphere**, v. 51, p. 129-137, 2003.

LI, D.; XIA, Y. Fabrication of titania nanofibers by electrospinning. **Nano Letters**, v. 3, p. 555-560, 2003.

LI, D.; XIA, Y. Electrospinning of nanofibers, reinventing the wheel?. **Advanced Material**, v. 16, p. 1151-1170, 2004.

LI, H.; HUNEULT, M.A. Effect of nucleation and plasticization on the crystallization of poly(lactic acid). **Polymer**, v. 48, p. 6855-6866, 2007.

LI, L.; BELLAN, L. M.; CRAIGHEAD, H. G.; FREY, M. W. Formation and properties of nylon-6 and nylon-6/montmorillonite composite nanofibers. **Polymer**, v. 47, p. 6208-6217, 2006.

LI, S.; EASTMAN, J. A.; LI, Z.; FOSTER, C. M.; NEWNHAM, R. E.; CROSS, L. E. Size effects in nanostructured ferroelectrics. **Physics Letters A**, v. 212, p. 341, 1996.

LI, M.-X.; KIM, S.-H.; CHOI, S.-W.; GODA, K.; LEE, W.-I. Effect of reinforcing particles on hydrolytic degradation behavior of poly(lactic acid) composites, **Composites Part B**, v. 96, p. 248-254, 2016.

LI, X.; CHU, C.L.; LIU, L.; LIU, X.K.; BAI, J.; GUO, C.; XUE, F.; LIN, P.H.; CHU, P.K. Biodegradable poly-lactic acid based-composite reinforced unidirectionally with high-strength magnesium alloy wires. **Biomaterials**, v.49, p.135-144, 2015.

LIANG, H.; PAN, L.; LIU, Z. Synthesis and photoluminescence properties of ZnO nanowires and nanorods by thermal oxidation of Zn precursors. **Materials Letters**, v. 62, p. 1797, 2008.

LIN, W.Z. Nanostructure of Zinc Oxide. **Materials Today**, v. 26, 2004.

LIM, L.T.; AURAS, R.; RUBINO, M. Processing technologies for poly(lactic acid). **Progress in Polymer Science**, v. 33, p. 820-852, 2008.

LIMA, E.O.; GUERRA, M.F.L.; SILVA, M.G. Atividade antimicrobiana do óleo essencial de *Turnera ulmifolia* L. (Turneraceae). **Revista Brasileira de Farmácia**, v. 81, p. 95-97, 2000.

LIU, B.; ZENG, H. C. Hydrothermal Synthesis of ZnO Nanorods in the Diameter Regime of 50 nm. **Journal of the American Chemical Society**, v. 125, p. 4431, 2003.

LIU, Y.; KUMAR, S. Polymer/Carbon nanotube nano composite fibers – A Review. **Applied Materials & Interfaces**, v.6, p.6069-6087, 2014.

LIU, X.; GENG, B.; DU, Q.; MA, J.; LIU, X. Temperature-controlled self-assembled synthesis of CuO, Cu₂O, and Cu nanoparticles through a single-precursor route. **Materials Science and Engineering A**, v. 448, p. 7, 2007.

LONGARESI, R. H. Formação de estruturas submicrométricas auto-organizadas de copolímeros sobre substratos sólidos e aplicações em litografia. **Dissertação de Mestrado**. USP. São Carlos. 2008.

LOPES, M.S.; JARDINI, A.L.; FILHO, R.M. Poly (lactic acid) production for tissue engineering applications. **Procedia Engineering**, v.42, p. 1402–1413, 2012.

LOU, X.; HESHENG, S.; YUSHENG, S. Development of ZnO series ceramic semiconductor gas sensors. **Journal of Transducer Technology**, v. 3, p. 1-5, 1991.

LU, H. W.; LI, D.; SUN, L.; LI, Y. S.; FU, Z. W. Carbon nanotube reinforced NiO fibers for rechargeable lithium batteries. **Solid State Science**, v. 11, p. 982, 2009.

LU, T.; LIU, S.; JIANG, M.; XU, X.; WANG, Y.; WANG, Z.; GOU, J.; HUI, D.; ZHOU, Z. Effects of modifications of bamboo cellulose fibers on the improved mechanical properties of cellulose reinforced poly(lactic acid) composites. **Composites Part B: Engineering**, v. 62, p. 191-197, 2014.

LUDI, B.; NIEDERBERGER, M. Zinc oxide nanoparticles: Chemical mechanism and classical and non-classical crystallization. **Dalton Transactions**, v. 42, p. 12554–12568, 2013.

LYU, S. C.; ZHANG, Y.; RUH, H.; LEE, H.-J.; SHIM, H.-W.; SUH, E.-K.; LEE, X. J. Low temperature growth and photoluminescence of well-aligned zinc oxide nanowires. **Chemical Physics Letters**, v. 363, p. 134, 2002.

MA, Z.; KOTAKI, M.; RAMAKRISHNA, S. Electrospun cellulose nanofiber as affinity membrane. **Journal of Membrane Science**, v. 265, p. 115-123, 2005.

MALAC, M. Microscopy of nanostructures. **Micron**, v. 38, p. 333, 2007.

MANNINEN, M. J.; PAIVARINTA, U.; TAURIO, R.; TORMALA, P.; SUURONEN, R.; RAIHA, J.; ROKKANEN, P.; PATIALA, H. Polylactide screws in the fixation of olecranon osteotomies A mechanical study in sheep. **Acta Orthopaetica Scandinavica**, v. 63 p. 437-442, 1992.

MARTIN, B. R. Fatigue microdamage as an essential element of bone mechanics and biology. **Calcified Tissue International**, v. 73, p. 101-107, 2003.

MATTHEWS, J.A.; WNEK, G.E.; SIMPSON, D.G.; BOWLIN, G.L. Electrospinning of collagen nanofibers. **Biomacromolecules**, v. 3, p. 232-238, 2002.

MCKEE, M. G.; WILKES, G. L.; COLBY, R. H.; LONG, T. E. Correlations of solution rheology with electrospun fiber formation of linear and branched polyesters. **Macromolecules**, v. 37, p. 1760, 2004.

MEI, L.H.I. **Bioplásticos biodegradáveis e biobased**. Editora da Unicamp, Campinas, Brasil, 2016.

MEGELSKI, S.; STEPHENS, J.S.; CHASE, D.B.; RABOLT, J.F. Micro and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, p. 8456-8466, 2002.

MENARD, K.P. **Dynamic Mechanical analysis: A Practical Introduction**. Ed. CRC Press, Boca Raton, pg. 113, 1999

MIKOS, A.G.; LYMAN, M.D.; FREED, L.E.; LANGER, R. Wetting of poly (L-lactic acid) and poly (DL-lactic-co-glycolic acid) foams for tissue culture. **Biomaterials**, v. 15, p. 55-58, 1994.

MIKOS A.G., SARAQUINOS G., LEITE S.M., VACANTI J.P., LANGER R. Laminated three-dimensional biodegradable foams for use in tissue engineering. **Biomaterials**, v. 14, p. 323-330, 1993.

MIRONOV, V.; VISCONTI, R.P.; KASYANOV, V.; FORGACS, G.; DRAKE, C.J.; MARKWALD, R.R. Organ printing: tissue spheroids as building blocks. **Biomaterials**, v. 30, p. 2164–2174, 2009.

MOLLÁ, S.; COMPAÑ, V. Polyvinyl alcohol nanofiber reinforced Nafion membranes for fuel cell applications. **Journal of Membrane Science**, v. 372, p. 191-200, 2011.

MOORER, W. R.; GENET, J. M. Antibacterial activity of gutta-percha cones attributed to the zinc oxide component. **Oral Surgery, Oral Medicine, Oral Pathology**, v. 53, p. 508–517, 1982.

MORAIS, D. Avaliação da tensão superficial do PVB e da PA-6. **Dissertação de Mestrado**. Universidade de São Paulo. 2008.

MORRIS, M.C.; McMURDIE, H.F.; EVANS, E.H.; PARETZKIN, B.; PARKER, H.S.; PANAGIOTOPOULOS, N.C. Standard X-ray Diffraction Powder Patterns. **JCPDS**, pp. 78, 1981.

MURARIU, M.; DOUMBIA, A.; BONNAUD, L.; DECHIEF, A.-L.; PAINT, Y.; FERREIRA, M.; CAMPAGNE, C.; DEVAUX, E.; DUBOIS, P. High-Performance Polylactide/ZnO nanocomposites designed for films and fibers with special end-use properties. **Biomacromolecules**, v.12, p. 1762-1771; 2011.

MURPHY, S.V.; ATALA, A.. 3D Bioprinting of tissue and organs. **Nature Biotechnology**, v. 12, p. 773-785; 2014.

NAAMPOTHIRI, K.M.; NAIR, N.R.; JOHN, R.P. An overview of the recent developments in polylactide (PLA) research. **Bioresource Technology**, v. 101, p. 8493-8501, 2010.

NAIR, L. S.; LAURENCIN, C. T. Biodegradable polymers as biomaterials. **Progress in Polymer Science**, v. 32, p. 762-798, 2007.

NARAYANAN, G.; VERNEKAR, V.N.; KUYINU, E.L.; LAURENCIN, C.T. Poly (lactic acid)-based biomaterials for orthopaedic regenerative engineering. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.107, p.247-276, 2016.

NATARAJAN, L.; NEW, J.; DASARI, A.; YU, S.; MANAN, M.A. Surface morphology of electrospun PLA fibers: mechanisms of pore formation. **RSC Advances**, v. 4, p. 44082-44088, 2014.

NETO, F. L.; PARDINI, L. C. **Compósitos Estruturais**. São Paulo: Edgard Blücher, 2006.

NIELSEN, L. E.; LANDEL, R. F. **Mechanical properties of polymers and composites**. 2 ed. New York: Marcel Dekker, 1994.

NISHIO, Y.; MANLEY; R. S. Cellulose-poly (vinyl alcohol) blends prepared from solutions in N,N-dimethylacetamide-lithium chloride. **Macromolecules**, v. 21, 1988.

NISTA, S. V. G. Desenvolvimento e Caracterização de Nanofibras de Acetato de Celulose para Liberação Controlada de Fármacos. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Estadual de Campinas (UNICAMP), 2012.

NISTA, S. V. G.; PERES, L.; D'ÁVILA, M. A.; SCHMIDT, F. L.; MEI, L. H. I. Nanostructured Membranes Based on Cellulose Acetate Obtained by Electrospinning, Part 1: Study of the Best Solvents and Conditions by Design of Experiments. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 126, S1, p.E70, 2012.

OHYAMA, M., KOZUKA, H., YOKO, T., SAKKA, S. Preparation of ZnO films with preferential orientation by sol-gel method. **Nippon seramikku kyokai gakujutsu ronbunshi**, v. 104, p.296-300, 1996.

OKADA, M. Chemical syntheses of biodegradable polymers. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 1, p. 88-133, 2002.

OLIVEIRA, A. L. M. Nanoestruturas de Óxido de Zinco obtidas pelo Método Hidrotermal de Microondas Doméstico. **Dissertação de Mestrado**. Universidade Federal da Paraíba, 2009.

ONOZUKA, K.; DING, B.; TSUGE, Y.; NAKA, T.; YAMAZAKI, M.; SUGI, S.; OHNO, S.; YOSHIKAWA, M.; SHIRATORI, S. Electrospinning processed nanofibrous TiO₂ membranes for photovoltaic applications. **Nanotechnology**, v. 17, p. 1026, 2006.

OWEN, M.J. in **Composite Materials, Vol. 5, Fracture and Fatigue**. L. J. Broutman, Ed., Academic Press, N. Y., p. 313-340, 1974.

ÖZGÜR, Ü.; ALIVOV, Y. A. Y.; LIU, C.; TEKE, A.; RESHCHIKOV, M. A.; GOGAN, S.; ACRUTIN, V.; CHO, S.-J.; MORKOÇ, H. A comprehensive review of ZnO materials and devices. **Journal of Applied Physics**, v. 98, n. 4, p. 103, 2005.

PAN, P.; ZHU, B.; KAI, W.; DONG, T.; INOUE, Y. Effect of crystallization temperature on crystal modifications and crystallization kinetics of poly(L-lactide). **Journal of Applied Polymer Science**, v. 107, p. 54-62, 2008.

PANTANI, R.; GORRASI, G.; VIGLIOTTA, G.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. PLA-ZnO nanocomposite films: Water vapor barrier properties and specific end-use characteristics. **European Polymer Journal**, v. 49, p. 3471-3482, 2013.

PAPENBURG, B.J.; LIU, J.; HIGUERA, G.; BARRADAS, A.M.C.; BOER, J.; BLITTERSWIJK, V.C.A.; WESSLING, M.; STAMATIALIS, D. Development and analysis of multi-layer scaffolds for tissue engineering. **Biomaterials**, v. 30, p. 6228-6239, 2009.

PARIDA, K. M.; DASH, S. S.; DAS, D. P. Physico-chemical characterization and photocatalytic activity of zinc oxide prepared by various methods. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 298, p. 787, 2006.

PARK, J.-A.; MOON, J.; LEE, S.-J.; KIM, S.H.; CHU, H.Y.; ZYUNG, T. SnO₂-ZnO hybrid nanofibers-based highly sensitive nitrogen dioxides sensor. **Sensors and Actuators B: Chemical**, v. 145, p. 592-595, 2010.

PARK, J.-A.; MOON, J.; LEE, S.-J.; LIM, S.-C.; ZYUNG, T. Fabrication and characterization of ZnO nanofibers by electrospinning. **Current Applied Physics**, v. 9, p. S210-S212, 2009.

PARK, J.H.; KARIM, M.R.; KIM, I.K.; CHEONG, I.W.; KIM, J.W.; BAE, D.G.; CHO, J.W.; YEUM, J.H. Electrospinning fabrication and characterization of poly (vinyl alcohol)/montmorillonite/silver hybrid nanofibers for antibacterial applications. **Colloid and Polymer Science**, v. 288, p. 115-121, 2010.

PEARTON, S. J.; NORTON, D. P.; IP, K.; HEO, Y. W.; STEINER, T. Recent progress in processing and properties of ZnO. **Progress in Materials Science**, v. 50, p. 293-340, 2005.

PEGORETTI, A.; RICCÒ, T. Fatigue crack propagation in polypropylene reinforced with short glass fibres. **Composites Science and Technology**, v. 59, p. 1055-1062, 1999.

PELTOLA, S.M.; MELCHELS, F.P.; GRIJPMMA, D.W.; KELLOMAKI, M. A review of rapid prototyping techniques for tissue engineering purposes. **Annals of Medicine**, v. 40, p. 268-280, 2008.

PEREIRA, R.B.; MORALES, A.R. Estudo do comportamento térmico e mecânico do PLA modificado com aditivo nucleante e modificador de impacto. **Polímeros**, v. 24, 2014.

PESEK, S.L.; LIN, Y.-H.; MAH, H.Z.; KASPER, W.; CHEN, B.; ROHDE, B.J.; ROBERTSON, M.L.; STEIN, G.E.; VERDUZCO, R. Synthesis of bottlebrush copolymers based on poly(dimethylsiloxane) for surface active additives. **Polymer**, v. 98, p. 495-504, 2016.

PETERSSON, L.; KVIEN, I.; OKSMAN, K. Structure and thermal properties of poly(lactic acid)/cellulose whiskers nanocomposite materials. **Composite Science and Technology**, v. 67, p. 2535-2544, 2007.

PIANARO, S. A. Varistores de ZnO: Fatores determinantes em suas propriedades elétricas. **Dissertação de Mestrado**. Centro de Ciências Exatas e de Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 1990.

PLASTECH – Growth in PLA bioplastics: a production capacity of over 800,000 tonnes expected by 2020, 2010. Disponível em www.plastech.biz/news/Growth-in-PLA-bioplastics-a-production-capacity-of-over-800000-tonnes-expected-by-2020,n6642 acessado em 12/2013.

POLITI, F.A.S. Estudos farmacognósticos e avaliação de atividades biológicas de extratos obtidos das cascas pulverizadas de *Endopleura uchi* (Huber) Cuatrec. (Humiriaceae). **Dissertação de Mestrado**. Universidade estadual paulista “Júlio de Mesquita Filho”, 2009.

PORRAS, A.; MARANON, A.; ASHCROFT, I.A. Thermo-mechanical characterization of *Manicaria Saccifera* natural fabric reinforced poly-lactic acid composite lamina. **Composites Part A: Applied Science and Manufacturing**, v. 81, p. 105-110, 2016.

PORTER, T.R. in Fatigue of Filamentary Composite Materials, ASTM STP 636, K. L. Reifsnider and K. N. Lauraitis, Eds., American Society for Testing and Materials, p. 152-170, 1977.

POSTIGLIONE, G.; NATALE, G.; GRIFFINI, G.; LEVI, M.; TURRI, S. Conductive 3D microstructures by direct 3D printing of polymer/carbon nanotube nanocomposites via liquid deposition modeling. **Composites Part A**, v. 76, p. 110–114, 2015.

PRADELLA, J. G. C. Relatório técnico no 84396-205, Centro de Tecnologia de Processos e Produtos, Laboratório de Biotecnologia Industrial – LBI/CTPP. **Biopolímeros e Intermediários Químicos**. 2006.

QU, M.; TU, H.; AMARANTE, M.; SONG, Y.-Q.; ZHU, S.S. Zinc oxide nanoparticles catalyze rapid hydrolysis of poly(lactic acid) at low temperatures. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 131, 2014.

RAGHUPATHI, K.R.; KOODALI, R.T.; MANNA, A.C. Size-dependent bacterial growth inhibition and mechanism of antibacterial activity of Zinc Oxide nanoparticles. **Langmuir**, v. 27, p. 4020-4028, 2011.

RAMAKRISHNA, S.; FUJIHARA, K.; TEO, W.; LIM, T.; MA, Z. **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. World Scientific, 2005.

RAMASESHAN, R.; SUBRAMANIAN, S.; RAJAN, J.; RAMAKRISHNA, S. Nanostructured Ceramics by Electrospinning. **Journal of Applied Physics**, v. 102, 2007.

RASAL, R. M.; JANORKARC, A. V.; HIRT, D. E. Poly(lactic acid) modifications. **Progress in Polymer Science**, v. 35, p. 338–356, 2010.

REEVE, M.S.; MCCARTHY, S.P.; DOWNEY, M.J.; GROSS, R.A. Polylactide stereochemistry: effect on enzymic degradability. **Macromolecules**, v. 27, p. 825-831, 1994.

RENEKER, D.H.; CHUN, I. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, 1996.

RENEKER, D.H.; YARIN, A.L. Electrospinning jets and polymer nanofibers. **Polymer**, v. 49, p. 2387-2425, 2008.

RENEKER, D. H.; YARIN, A. L.; ZUSSMAN, E.; XU, H. Electrospinning of nanofibers from polymer solutions and melts. **Advanced in Applied Mechanics**, v. 41, p. 43, 2007.

RHIM, J.-W. Preparation and characterization of vacuum sputter silver coated PLA film. **LWT – Food Science and Technology**, v. 54, p. 477-484, 2013.

RODERICK, G.L.; WHITCOMB, J.D.; in *Fatigue of Filamentary Composite Materials*, ASTM STP 636, K. L. Reifsnider and K. N. Lauraitis, Eds., American Society for Testing and Materials, p. 73-88, 1977.

RODRIGUES, C. A. Aplicações de processamento e análise avançada de imagens para a caracterização morfológica de imagens de microscopia de força atômica. **Tese de Doutorado**. USP, São Carlos, 2003.

RUSSELL, J.B. **Química Geral**. vol.1, São Paulo: Pearson Education do Brasil, Makron Books, 1994.

SACCHETIN, P. S. C.; MORALES, A. R.; MORAES, A. M.; ROSA, P. T. V. Formation of PLA particles incorporating 17 α -methyltestosterone by supercritical fluid technology. **The Journal of Supercritical Fluids**, v. 77, p. 52-62, 2013.

SALVADOR, M.A. Análise de superfície de filmes finos poliméricos utilizando técnicas de processamento de imagens. **Dissertação de Mestrado**. REDEMAT, Ouro Preto, 2009.

SAMIR, A.S.A.; ALLOIN, F.; DUFRESNE, A. Review of recent research into cellulosic whiskers, their properties and their application in nanocomposite field. **Biomacromolecules**, v. 6, p. 612-626, 2005.

SANGKHAPROM, N., SUPAPHOL, P., PAVARAJARN, V. Fibrous Zinc Oxide prepared by combined electrospinning and solvothermal techniques. **Ceramics International**, v. 36, p.357-363, 2010.

SANTOS, L. G., OLIVEIRA, D. C.; SANTOS, M. S. L.; NEVES, L. M. G.; GASPI, F. O. G.; MENDONÇA, F. A. S.; ESQUISATTO, M. A. M.; SANTOS, G. M. T.; ÁVILA, M. A.; MEI, L. H. I. Electrospun Membranes of Poly(Lactic Acid)(PLA) Used as Scaffold in Drug Delivery of Extract of Sedum Dendroideum. **Journal of Nanoscience and Nanotechnology**, vol. 13, p. 1-10, 2013.

SANTORO, M.; SHAH, S.R.; WALKER, J.L.; MIKOS, A.G. Poly(lactic acid) nanofibrous scaffolds for tissue engineering. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 107, p. 206-212, 2016.

SASING, J. L. Multi-axial bone screw mechanism. Patente sob código US7306606 B2, 2007.

SAUBER, B.B.; DEE, G.T. Surface tension and melt cohesive energy density of polymer melts including high melting and high glass transition polymers. **Macromolecules**, v. 35 p. 7024-7030, 2002.

SAUER, J. A.; RICHARDSON, G. C. Fatigue of polymers. **International Journal of Fracture**, v. 16, n. 6, p. 499-532, 1980.

SAWAI, D.; TAKAHASHI, K.; IMAMURA, T.; NAKAMURA, K.; KANAMOTO, T.; HYON, S. H. Preparation of oriented β -form poly (L-lactic acid) by solid-state extrusion. **Journal of Polymer Science, Part B: Polymer Physics**, v. 40, p. 95-104, 2002.

SAWAI, J. Quantitative evaluation of antibacterial activities of metallic oxide powders (ZnO, MgO and CaO) by conductimetric assay. **Journal of Microbiological Methods**, v. 54, p. 177-182, 2003.

SAWAI, J.; KOJIMA, H.; IGARASHI, H.; HASHIMOTO, A.; SHOJI, S.; KOKUGAN, T. Hydrogen peroxide as an antibacterial factor in zinc oxide powder slurry. **Journal of Fermentation and Bioengineering**, v. 86, p. 521-522, 1998.

SCHIFFMAN, J.; SCHAUER, C. A Review: Electrospinning of Biopolymer Nanofibers and their Application. **Polymer Reviews**, v. 48, p. 317-352, 2008.

SCHLAPFER, F. J.; HESS, M. Bone Screw. Patente sob código US6585740 B2, 2003.

SCHUURMAN, W.; LEVETT, P.A.; POT, M.W.; WEEREN, P.R.; DHERT, W.J.A.; HUTMACHER, D.W.; MELCHELS, F.P.W.; KLEIN, T.J.; MALDA, J. Gelatin-methacrylamide hydrogels as potential biomaterials for fabrication of tissue-engineered cartilage constructs. **Macromolecular Bioscience**, v. 13, p. 551–561, 2013.

SCHWARTZ, L. H.; COHEN, J. B. **Diffraction from Materials**. 2^a ed. New York: Springer-Verlag, 1987.

SEGETS, D.; GRADL, J.; TAYLOR, R.K.; VASSILEV, V.; PEUKERT, W. Analysis of optical absorbance spectra for the determination of ZnO nanoparticle size distribution, solubility, and surface energy. **ACS Nano**, v. 3, p. 1703–1710, 2009.

SERVOLI, E.; RUFFO, G.A.; MIGLIARESI, C. Interplay of kinetics and interfacial interactions in breath figure templating e a phenomenological interpretation. **Polymer**, v. 51, p. 2337-2344, 2010.

SHAH, A.A.; HASAN, F.; HAMEED, A.; AHMED, S. Biological degradation of plastics: a comprehensive review. **Biotechnology Advances**, v. 26, p. 246–265, 2008.

SHAW, D.J. **Introdução à Química dos Colóides e Superfícies**. 1^a Ed; E. Blücher, São Paulo, 1975.

SHAW, S.J. Rubber modified epoxy resins. In. COLLYER, A. A. **Rubber toughened engineering plastics**. 1. Ed. Cambridge: Chapman e Hall, 1994.

SHIN, Y. M.; HOHMAN, M. M.; BRENNER, M. P.; RUTLEDEGE, G. C. Electrospinning: A whipping fluid jet generates submicron polymer fibers. **Applied Physics Letters**, v. 78, p. 1149, 2001.

SILVA, M.A.P. Análise de superfície de filmes finos de polianilina depositados em diferentes substratos por microscopia de força atômica. **Tese de Doutorado**, USP, São Carlos, 2002.

SIDDHESWARAN, R.; SANKAR, R.; BABU, M.R.; RATHNAKUMARI, M.; JAYAVEL, R.; MURUGAKOOTHAN, P.; SURESHKUMAR, P. Preparation and Characterization of ZnO nanofibers by electrospinning. **Crystal Research and Technology**, v. 5, p. 446-449, 2006.

SILVA, R.V. Compósitos de resina poliuretano derivada de óleo de mamona e fibras vegetais. **Tese de Doutorado**. Universidade de São Paulo, 2003.

SINHA RAY, S.; OKAMOTO, M. Biodegradable polylactide and its nanocomposites: Opening a new dimension for plastics and composites. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 24, p. 815-840, 2003.

SKARDAL, A.; MACK, D.; KAPETANOVIC, E.; ATALA, A.; JACKSON, J.D.; YOO, J.; SOKER, S. Bioprinted amniotic fluid-derived stem cells accelerate healing of large skin wounds. **Stem Cells Translational Medicine**, v. 1, p. 792–802, 2012.

SMITH, C.M.; STONE, A.L.; PARKHILL, R.L.; STEWART, R.L.; SIMPKINS, M.W.; KACHURIN, A.M.; WARREN, W.L.; WILLIAMS, S.K. Three-dimensional bioassembly tool for generating viable tissue-engineered constructs. **Tissue Engineering**, v. 10, p. 1566–1576, 2004.

SÖDEGARD, A. STOLT, M. Properties of lactic acid based polymers and their correlation with composition. **Progress in Polymer Science**, v. 27, n. 6, p. 1123-1163, 2002.

SONG, M. Y.; KIM, D. K.; IHN, K. J.; JO, S. M. New application of electrospun TiO₂ electrode to solid-state dye-sensitized solar cells. **Synthetic Metals**, v. 77, p. 153, 2005.

SONG, X.; WANG, Z.; LI, Z.; WANG, C. Ultrafine porous carbon fibers for SO₂ adsorption via electrospinning of polyacrylonitrile solution. **Journal of Colloid Interface Science**, v. 327, p. 388, 2008.

SONG, W.; ZHANG, J.; GUO, J.; ZHANG, J.; DING, F.; LI, L.; SUN, Z. Role of the dissolved zinc ion and reactive oxygen species in cytotoxicity of ZnO nanoparticles. **Toxicology Letters**, v. 199, p. 389-397, 2010.

SORIA, A.C.; VILLAMIEL, M. Effect of Ultrasound on the Technological Properties and Bioactivity of Food: a review. **Trends in Food Science & Technology**, v. 21, p. 323-331, 2010.

SOUHENG, W. **Polymer Interface and Adhesion**. New York and Basel, 1982.

SOUZA, M.M.; CRUZ, A.B.; SCHUMACHER, M.B.; KREUGER, M.R.O.; FREITAS, R.A.; CRUZ, R.C.B. Métodos de avaliação de atividade biológica de produtos naturais e sintéticos. In: BRESOLIN, T.M.B.; CECHINEL FILHO, V. Ciências Farmacêuticas: contribuição ao desenvolvimento de novos fármacos e medicamentos. Itajaí: Univali, 2003.

SOUZA, P.M.S.; MORALES, A.R.; MORALES, M.A.M.; MEI, L.H.I. PLA and montmorillonite nanocomposites: Properties, biodegradation and potential toxicity. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 21, p. 738-759, 2013.

SOUZA, P.M.S.; MORALES, A.R.; MEI, L.H.I.; MORALES, M.A.M. Estudo da influência de argilas organofílicas no processo de biodegradação do PLA. **Polímeros**, v. 24, 2014.

SPERLING, L. H. **Introduction to physical polymer science**. 4^a ed. New Jersey, USA: John Willey & Sons, 2006.

STEFFE, J. F. **Rheological Methods in Food process Engineering**. 2^a Ed., East Lansing, Michigan State, USA, Freeman Press, 1992.

STINCHOMB, W.W.; REIFSNIDER, K.L. Fatigue Damage Mechanisms in Composite Materials: A Review; Fatigue Mechanisms, Proceedings of an ASTM-NBS-NSF symposium, 1979.

STRUIK, L.C.E. Physical aging in plastics and other glassy materials. **Polymer Engineering & Science**, v. 17, p. 165-173, 1977.

SUKYTE, J.; ADOMAVICIUTE, E.; MILASIUS, R.; BENDORAITIENE, J.; DANILOVAS, P.P. Formation of poly(vinyl alcohol)/cationic starch blend nanofibers via the electrospinning technique: The influence of different factors. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 20, p. 16-20, 2012.

SUN, D.; CHANG, C.; LI, S.; LIN, L. Near-field electrospinning. **Nano Letters**, v. 6, p. 839-842, 2006.

SUN, T.; MAI, S.; NORTON, D.; HAYCOCK, J.W.; RYAN, A.J.; MACNEIL, S. Self-organization of skin cells in three-dimensional electrospun Polystyrene scaffolds. **Tissue Engineering**, v. 11, p. 1023-1033, 2005.

SUN, Y.; XIA, Y. Alloying and dealloying processes involved in the preparation of metal nanoshells through a galvanic replacement reaction. **Nano Letters**, v. 3, p. 555, 2003.

TAN, M.L.; CHOONG, P.F.; DASS, C.R. Recent developments in liposomes, microparticles and nanoparticles for protein and peptide drug delivery. **Peptides**, v. 31, P. 184-193, 2010.

TANIMOTO, T.; AMIJIMA, S. Progressive Nature of Fatigue Damage of Glass Fiber Reinforced Plastics. **Journal of Composite Materials**, v. 9, p. 380-390, 1975.

TANG, E.; CHENG, G.; MA, X.; PANG, X.; ZHAO, Q. Surface modification of zinc oxide nanoparticle by PMAA and its dispersion in aqueous system. **Applied Surface Science**, v. 252, p. 5227-5232, 2006.

TANG, J.; WANG, Y.; LIU, H.; BELFIORE, L.A. Effects of organic nucleating agents and zinc oxide nanoparticles on isotactic polypropylene crystallization. **Polymer**, v. 45, p. 2081-2091; 2004.

TAKAGAKI, L. K. Tecnologia de Impressão 3D. **Inovação Tecnológica**. São Paulo, v. 2, n. 2, p. 28 - 40, 2012.

TAKAMURA, N.; TAGUSHI, K.; GUNJI, T.; ABE, Y. Preparation of Silicon Oxycarbide Ceramic Films by Pyrolysis of Polymethyl and Polyvinylsilsesquioxanes. **Journal of Sol-Gel Science and Technology**, v. 16, p. 227, 1999.

TAYLOR, M. S.; DANIELS, A. U.; ANDRIANO, K. P.; HELLER, J. Six bioabsorbable polymers: *In vitro* acute toxicity of accumulated degradation products. **Journal of Applied Biomaterials**, v. 5, p. 151-157, 1994.

TEKIN, E., SMITH, P.J.; SCHUBERT, U.S. Inkjet printing as a deposition and patterning tool for polymers and inorganic particles. **Soft Matter**, v. 4, p.703–713, 2008.

THAKUR, V.K.; KESSLER, M.R. Self-healing polymer nanocomposite materials: A review. **Polymer**, v. 69, p. 369-383, 2015.

THERIAS, S.; LARCHÉ, J.-F.; BUSSIÉRE, P.-O.; GARDETTE, J.-L.; MURARIU, M.; DUBOIS, P. Photochemical behavior of Polylactide/ZnO nanocomposites films. **Biomacromolecules**, v. 13, p. 3283-3291, 2012.

THERONA, S.A.; ZUSSMAN, E.; YARIN, A.L. Experimental investigation of the governing parameters in the electrospinning of polymer solutions. **Polymer**, v. 45, p. 2017-2030, 2004.

TIDJANI, A.; WILKIE, C. A. Photo-oxidation of polymeric-inorganic nanocomposites: chemical, thermal stability and fire retardancy investigations. **Polymer Degradation and Stability**, v. 74, p. 33-37, 2001.

TIEN, L. C.; NORTON, D. P.; GILA, B. P.; PEARTON, S. J.; WANG, H.-T.; KANG, B. S.; REN, F. Detection of hydrogen with SnO₂-coated ZnO nanorods. **Applied Surface Science**, v. 253, p. 4748-4752, 2007.

UPPATHAM, C. M.-; NITHITANAKUL, M.; SUPAPHOL, P. Ultrafine Electrospun Polyamide-6 Fibers: Effect of solution conditions on morphology and average fiber diameter. **Macromolecular Chemistry and Physics**, v. 205, p. 2327-2338, 2004.

UYAR, T.; HAVELUND, R.; HACALOGLU, J.; ZHOU, X.; BASENBACHER, F.; KINGSHOTT, P. The formation and characterization of cyclodextrin functionalized polystyrene nanofibers produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 20, p. 125605/1-125605/14, 2009.

VALAPA, R.; PUGAZHENTHI, G.; KATIYAR, V. Thermal degradation kinetics of sucrose palmitate reinforced poly(lactic acid) biocomposites. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 65, p. 275-283, 2014.

VALLEJOS, M.E.; PERESIN, M.S.; ROJAS, O.J.J. All-cellulose composite fibers obtained by electrospinning dispersions of cellulose acetate and cellulose nanocrystals. **Journal of Polymers and the Environment**, v. 20, p. 1075-1083, 2012.

VAN VLACK, L. H. V. **Elements of Materials Science and Engineering**. Ann Arbor: Addison-Weley, 1990.

VISWANATHAMURTHI, P.; BHATTARAI, N.; KIM, H.K.Y.; LEE, D.R. The photoluminescence properties of zinc oxide nanofibres prepared by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 15, 2003.

XIE, J.; MACEWAN, M.R.; SCHWARTZ, A.G.; XIA, Y. Electrospun nanofibers for neural tissue engineering. **Nanoscale**, v. 2, p. 35-44, 2010.

XU, F.; CELLI, J.; RIZVI, I.; MOON, S.; HASAN, T.; DEMIRCI, U. A three-dimensional in vitro ovarian cancer coculture model using a high-throughput cell patterning platform. **Biotechnology Journal**, v. 6, p. 204-212, 2011.

XU, T.; KINCAID, H.; ATALA, A.; YOO, J.J. High-throughput production of single-cell microparticles using an inkjet printing technology. **Journal of Manufacturing Science and Engineering**, v. 130, p. 021017, 2008.

XU, C.; YUAN, D.; FU, L.; CHEN, Y. Physical blend of PLA/NR with co-continuous phase structure: Preparation, rheology property, mechanical properties and morphology. **Polymer Testing**, v. 37, p. 94-101, 2014.

YAAKOB, Z.; KHADEM, D. J.; SHAHGALDI, S.; DAUD, W. R. W.; TASIRIN, S. M. The role of Al and Mg in the hydrogen storage of electrospun ZnO nanofibers. **International Journal of Hydrogen Energy**, v. 37, p.8388-8394, 2012.

YAMAMOTO, O. Influence of particle size on the antibacterial activity of zinc oxide. **International Journal of Inorganic Materials**, v. 3, p. 643-646, 2001.

YAN, F.; CHEN, H.; ZHENG, L.; CHEN, W.; LIU, Y.; HU, Q. The controllable PVA-chitosan fiber prepared by the near-field electrospinning for tissue engineering. **Advance Journal of Food Science and Technology**, v. 5, p. 1073-1078, 2013.

YANG, Z.; XIE, C. Zn²⁺ release from zinc and zinc oxide particles in simulated uterine solution. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 47, p. 140-145, 2006

YANG, D.; LI, Y.; NIE, J. Preparation of gelatin/PVA nanofibers and their potential application in controlled release of drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, p. 538-543, 2007.

YANG, K.; WANG, X.; WANG, Y. Progress in nanocomposite of biodegradable polymer. **Journal of Industrial Engineering and Chemistry**, v.13, p. 485-500, 2007.

YANG, X., SHAO, C., GUAN, H., LI, X., GONG, J. Preparation and characterization of ZnO nanofibers by using electrospun PVA/zinc acetate composite fiber as precursor. **Inorganic Chemical Community**, v. 7, p.176-178, 2004.

YARIN, A. L.; CHASE, G. G.; LIU, W.; DOIPHODE, S. V.; RENEKER, D. H. Liquid drop growth on a fiber. **Aiche Journal**, v. 52, p. 217, 2006.

YARIN, A. L.; KOOMBHONGSE, S.; RENEKER, D. H. Bending instability in electrospinning of nanofibers. **Journal of Applied Physics**, v. 89, p. 3018, 2001.

YASUNIWA, M.; SAKAMO, K.; ONO, Y.; KAWAHARA, W. Melting behavior of poly(L-lactic acid): X-ray and DSC analyses of the melting process. **Polymer**, v. 49, p. 1943-1951, 2008.

YOSHIMOTO, H.; SHIN, Y.M.; TERAJ, H.; VACANTI, J.P. A biodegradable nanofiber scaffold by electrospinning and its potential for bone tissue engineering. **Biomaterials**, v. 24, p. 2077-2082, 2003.

YU, D.-G.; ZHU, L.-M.; WHITE, K.; WHITE, C.B. Electrospun nanofiber-based drug delivery systems. **Health**, v. 1, p. 67-75, 2009.

YU, T.; JIANG, N.; LI, Y. Functionalized multi-walled carbon nanotube for improving the flame retardancy of ramie/poly(lactic acid) composite. **Composites Science and Technology**, v. 104, p. 26-33, 2014.

YUZAI, I.E.; AURAS, R.; SOTO-VALDEZ, H.; SELKE, S. Effects of synthetic and natural zeolites on morphology and thermal degradation of poly(lactic acid) composites. **Polymer Degradation and Stability**, v. 95, p. 1769-1777, 2010

WANNATONG, L.; SIRIVAT, A.; SUPAPHOL, P. Effects of solvents on electrospinning polymeric fibers: Preliminary study on polystyrene. **Polymer International**, v. 53, p. 1851-1859, 2004.

WANG, G.; JI, Y.; HUANG, X.; YANG, X.; GOUMA, P. I.; DUDLEY, M. Fabrication and characterization of polycrystalline WO₃ nanofibers and their application for ammonia sensing. **Journal of Physical Chemistry B**, v. 47: p. 23777-23782, 2006.

WANG, W.; HUANG, H.; LI, Z.; ZHANG, H.; WANG, Y.; ZHENG, W.; WANG, C. Zinc Oxide nanofiber gas sensor via electrospinning. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 91, p. 3817-3819, 2008.

WANG, Z.L. Zinc oxide nanostructures: growth, properties and applications. **Journal of Physics: Condensed Matter**, v. 16, 2004.

WEI, S.; ZHOU, M.; DU, W. Improved acetone sensing properties of ZnO hollow nanofibers by single capillary electrospinning. **Sensors and Actuators B**, v. 160, p. 753-759, 2011.

WILLIAMS, D.F. Enzymic hydrolysis of polylactic acid. **Engineering in Medicine**, v. 10, 1981.

WNEK, G.E.; CARR, M.E.; SIMPSON, D.G.; BOWLIN, G.L. Electrospinning of nanofiber fibrinogen structures. **Nano Letters**, v. 3, p. 213-216, 2003.

WOHLERS, T. Wohlers Report 2009, Rapid Prototyping, Tooling & Manufacturing State of the Industry, Annual Worldwide Progress Report, Wohlers Associates Inc., Colorado, USA, 2009.

WOHLERS, T. Recent trends in additive manufacturing. **17th European Forum on Rapid Prototyping and Manufacturing**, Paris, 12-14 junho 2012.

WOODS, G. L.; WASHINGTON, J. A. Antibacterial susceptibility tests: dilution and disk diffusion methods. In: MURRAY, P. R.; BARON, E. J.; PFALLER, M. A.; TENOVER, F. C.; YOLKEN, R. H. **Manual of clinical microbiology**. 6th ed., Washington, DC: C. V. Mosby, 1995.

WU, D.; HAKKARAINEN, M. Recycling PLA to multifunctional oligomeric compatibilizers for PLA/starch composites. **European Polymer Journal**, v. 64, p.126-137, 2015.

WU, H.; PAN, W. Preparation of Zinc Oxide nanofibers by electrospinning. **Journal of the American Ceramic Society**, v. 89, p. 699-701, 2006.

WUNDERLICH, B. Thermal characterization of polymer materials. Academic Press, New York, 2^a ed, 1997.

ZACCHINO, S. Estratégia para a descoberta de novos agentes antifúngicos. In: YUNES, R. A.; CALIXTO, J. B. **Plantas medicinais sob a ótica da química medicinal moderna**. Chapecó: Argos. 2001. p. 435-479.

ZAMANI, M.; PRABHAKARAN, M.P.; RAMAKRISHNA, S. Advances in drug delivery via electrospun and electrosprayed nanomaterials. **International Journal of Nanomedicine**, v. 8, p. 2997-3017, 2013.

ZENG, H.; HAOQING, H.; SCHAPER, A.; WENDORFF, J.H. Poly-L-lactide nanofibers by electrospinning – Influence of solution viscosity and electrical conductivity on fiber diameter and fiber morphology. **E-Polymers**, v. 3, p. 102-110, 2013.

ZHANG, C.; YUAN, X.; WU, L.; HAN, Y.; SHENG, J. Study on morphology of electrospun poly(vinyl alcohol) mats. **European Polymer Journal**, v. 41, p. 423, 2005.

ZHANG, L.; HUANG, H. Structural transformation of ZnO nanostructures. **Applied Physics Letters**, v. 90, 2007.

ZHANG, L.; JIANG, Y.; DING, Y.; POVEY, M.; YORK, D. Investigation into the antibacterial behavior of suspensions of ZnO nanoparticles (ZnO nanofluids). **Journal of Nanoparticle Research**, v. 9, p. 479-489, 2007.

ZHANG, L.; MENKHAUS, T.J.; FONG, H. Fabrication and bioseparation studies of adsorptive membranes/felts made from electrospun cellulose acetate nanofibers. **Journal of Membrane Science**, v. 319, p.176-184, 2008.

ZHANG, Y.; XIE, J.; WU, H.; QIU, Y. P. Crystallization and Mechanical Properties of Nano ZnO/PP/PLA Composite Filaments. **Materials Science Forum**, v. 620-622, p. 485-488, 2009.

ZHANG, Z.; LI, X.; WANG, C.; WEI, L.; LIU, Y.; SHAO, C. ZnO hollow nanofibers: Fabrication from facile single capillary electrospinning and applications in gas sensors. **The Journal of Physical Chemistry C**, v. 113, p. 19397-19403, 2009.

ZHAO, S.; LI, J.; WANG, L.; WANG, X. Degradation of rhodamine B and Safranin-T by MoO₃:CeO₂ nanofibers and air using a continuous mode. **Clean Soil Air Water**, v. 38, p. 268-274, 2010.

ZHEN, W.; SUN, J. Properties, structure and crystallization of poly lactic acid/zinc oxide pillared organic saponite nanocomposites. **Polymer (Korea)**, v. 38, p. 299-306, 2014.

ZHENG, W.; LI, Z.; ZHANG, H.; WANG, W.; WANG, Y.; WANG, C. Electrospinning route for α -Fe₂O₃ ceramic nanofibers and their gas sensing properties. **Materials Research Bulletin**, v. 44, p. 1432-1436, 2009.

ZHOU, H.; TOUNY, A.H.; BHADURI, S.B. Fabrication of novel PLA/CDHA bionanocomposite fibers for tissue engineering applications via electrospinning. **Journal of Material Science: Materials in Medicine**, v. 22, p. 1183-1193, 2011.

ZONG, X.; RAN, S.; FANG, D.; HSIAO, B.S. Control of structure, morphology and property in electrospun poly(glycolide-co-lactide) non-woven membranes via post-draw treatments. **Polymer**, v. 44, p. 4959-4967, 2003.

APÊNDICE A
Composições usadas na etapa II

Tabela A1 – Composições usadas na Etapa II

	Variáveis da eletrofição			Variáveis da calcinação	
	Distância do coletor (cm)	Vazão (mL/min)	Voltagem (kV)	Tempo de calcinação (h)	Temperatura de calcinação (°C)
A ₀	15	0,0388	22	Não calcinada	
A ₁	15	0,0388	22	6	500
A ₂	15	0,0388	22	6	300
A ₃	15	0,0388	22	3	500
A ₄	15	0,0388	22	3	300
B ₀	15	0,0388	17	Não calcinada	
B ₁	15	0,0388	17	6	500
B ₂	15	0,0388	17	6	300
B ₃	15	0,0388	17	3	500
B ₄	15	0,0388	17	3	300
C ₀	15	0,0194	22	Não calcinada	
C ₁	15	0,0194	22	6	500
C ₂	15	0,0194	22	6	300
C ₃	15	0,0194	22	3	500
C ₄	15	0,0194	22	3	300
D ₀	15	0,0194	17	Não calcinada	
D ₁	15	0,0194	17	6	500
D ₂	15	0,0194	17	6	300
D ₃	15	0,0194	17	3	500
D ₄	15	0,0194	17	3	300
E ₀	10	0,0388	22	Não calcinada	
E ₁	10	0,0388	22	6	500
E ₂	10	0,0388	22	6	300
E ₃	10	0,0388	22	3	500
E ₄	10	0,0388	22	3	300
F ₀	10	0,0388	17	Não calcinada	

F ₁	10	0,0388	17	6	500
F ₂	10	0,0388	17	6	300
F ₃	10	0,0388	17	3	500
F ₄	10	0,0388	17	3	300
G ₀	10	0,0194	22	Não calcinada	
G ₁	10	0,0194	22	6	500
G ₂	10	0,0194	22	6	300
G ₃	10	0,0194	22	3	500
G ₄	10	0,0194	22	3	300
H ₀	10	0,0194	17	Não calcinada	
H ₁	10	0,0194	17	6	500
H ₂	10	0,0194	17	6	300
H ₃	10	0,0194	17	3	500
H ₄	10	0,0194	17	3	300

APÊNDICE B

Cálculo do limiar de percolação

O limiar de percolação foi calculado segundo Samir *et al.* (2005) de acordo com a equação B1.

$$V_{RC} = \frac{0,7}{\frac{L}{D}} \quad (B1)$$

Onde V_{RC} é o limiar de percolação em volume, L é o comprimento da fibra e D o diâmetro da fibra.

Pelo V_{RC} encontrou-se a massa de ZnO a ser utilizada para atingir-se o limiar de percolação de acordo com a Equação B2.

$$V_{RC} = \frac{\frac{m_{ZnO}}{d_{ZnO}}}{\frac{m_{PLA} + m_{ZnO}}{d_{PLA} + d_{ZnO}}} \quad (B2)$$

Onde m_{ZnO} é a massa de ZnO a ser adicionada, d_{ZnO} é a densidade do ZnO, m_{PLA} é a massa de PLA e d_{PLA} é a densidade do PLA.

O comprimento L e o diâmetro D foram retirados medindo-se o comprimento e diâmetro das fibras que aparecem nas imagens B1, B2 e B3.

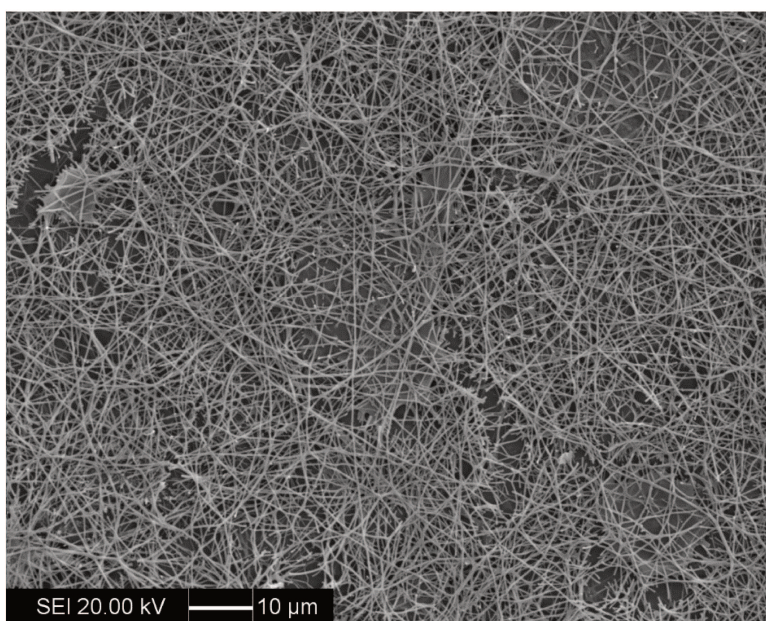


Figura B1 – 1ª Imagem usada no cálculo de L/D

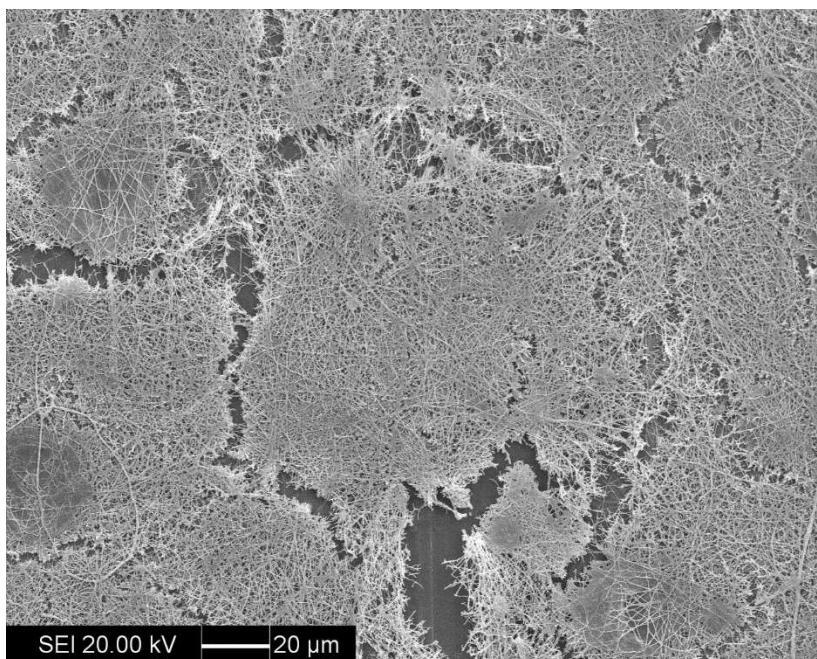


Figura B2 – 2ª Imagem usada no cálculo de L/D

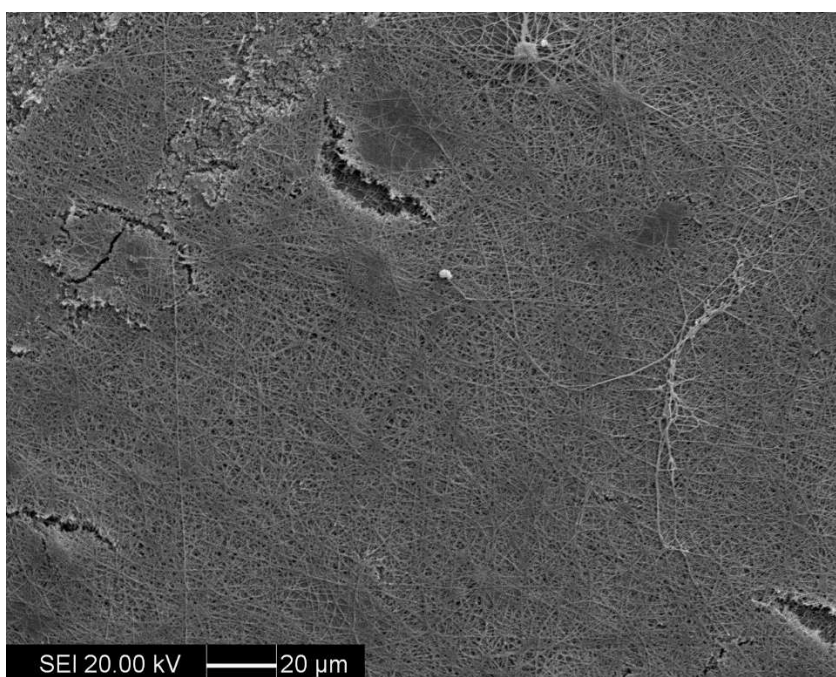


Figura B3 – 3ª Imagem usada no cálculo de L/D

Os valores obtidos de L/D das 3 imagens acima bem como a massa de ZnO calculada em mg encontram-se na Tabela B1.

Tabela B1 – Massa de ZnO obtidas para diferentes razões de aspecto

	Comprimento (μm)	Diâmetro (μm)	L/D	m_{ZnO} (mg)
	175	0,212	828	3,8
	83	0,177	469	6,7
	79	0,143	552	5,7
	113	0,18	628	5
	102	0,196	520	6
	95	0,13	731	4,3
	67	0,198	338	9,3
	91	0,164	555	5,7
	87	0,173	503	6,2
Média	99 ± 20	$0,174 \pm 0,020$	569 ± 106	$5,9 \pm 1,1$

Um exemplo de cálculo realizado para a massa de ZnO é apresentado abaixo, foi adotado como base de cálculo 1g de PLA. O ponto usado como exemplo foi a média, com $L/D = 569$.

$$\frac{L}{D} = 569$$

$$V_{RC} = \frac{0,7}{\frac{L}{D}} = \frac{0,7}{569} = 0,00123$$

$$V_{RC} = \frac{\frac{m_{\text{ZnO}}}{d_{\text{ZnO}}}}{\frac{m_{\text{PLA}}}{d_{\text{PLA}}} + \frac{m_{\text{ZnO}}}{d_{\text{ZnO}}}}$$

$$0,00123 = \frac{\frac{m_{\text{ZnO}}}{5,61}}{\frac{1}{1,25} + \frac{m_{\text{ZnO}}}{5,61}}$$

$$m_{ZnO} = 0,0059g = 5,9mg$$

Desse modo o limiar de percolação atingido para a média foi de 5,9 mg de nanofibras de ZnO para cada 1g de PLA, uma proporção de 0,59%.

APÊNDICE C

Imagens utilizadas para a medição das espessuras dos filmes

As imagens utilizadas para medição da espessura dos filmes encontram-se nas figuras C1 e C2.

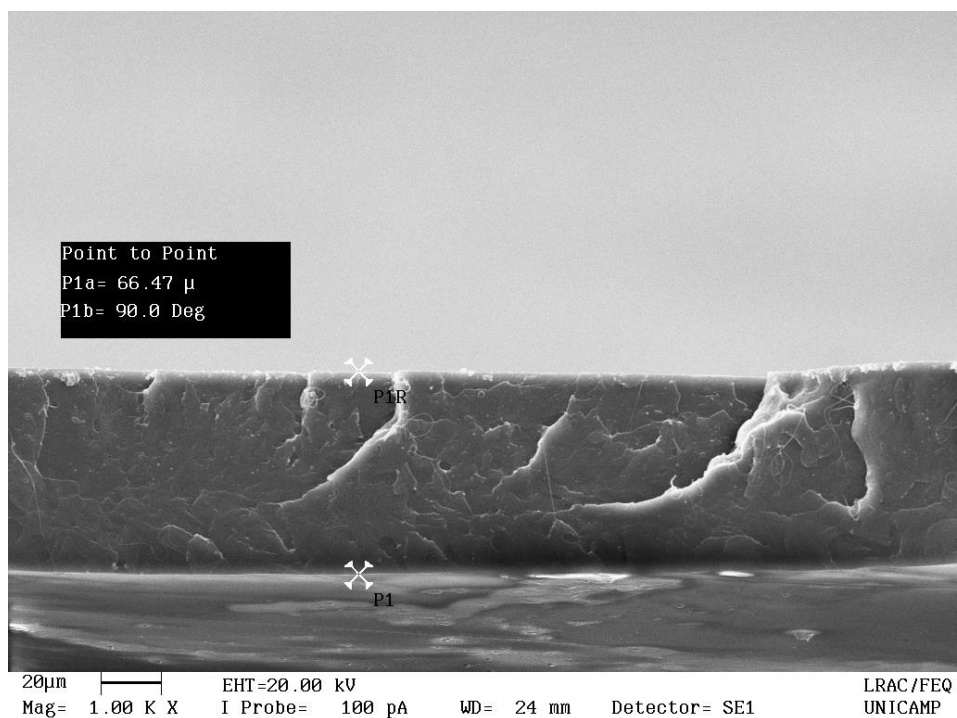


Figura C1 – Medida da espessura para o PLA puro

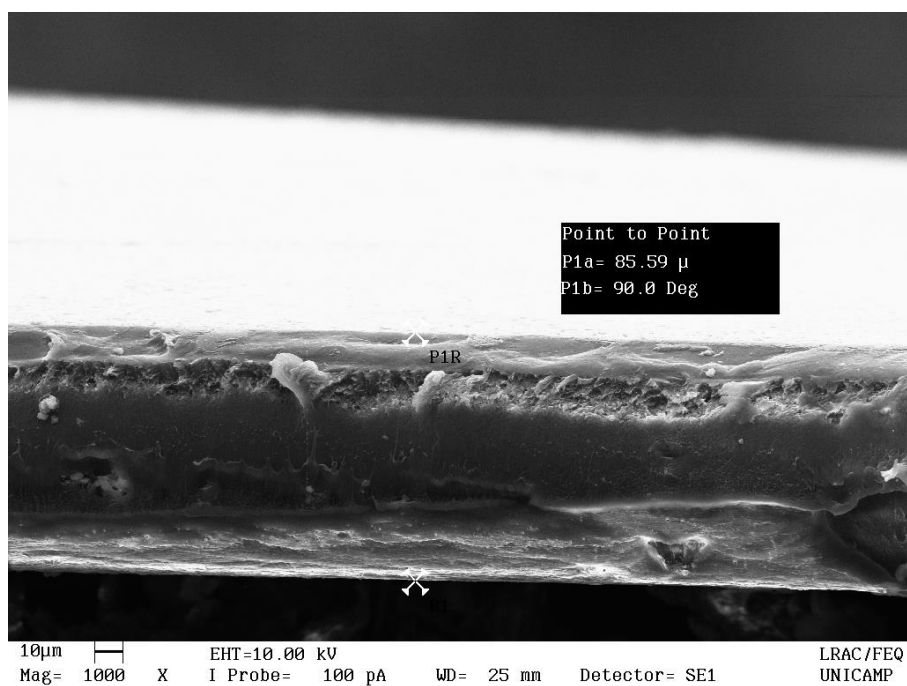


Figura C2 – Medida da espessura para o PLA/ZnO

APÊNDICE D

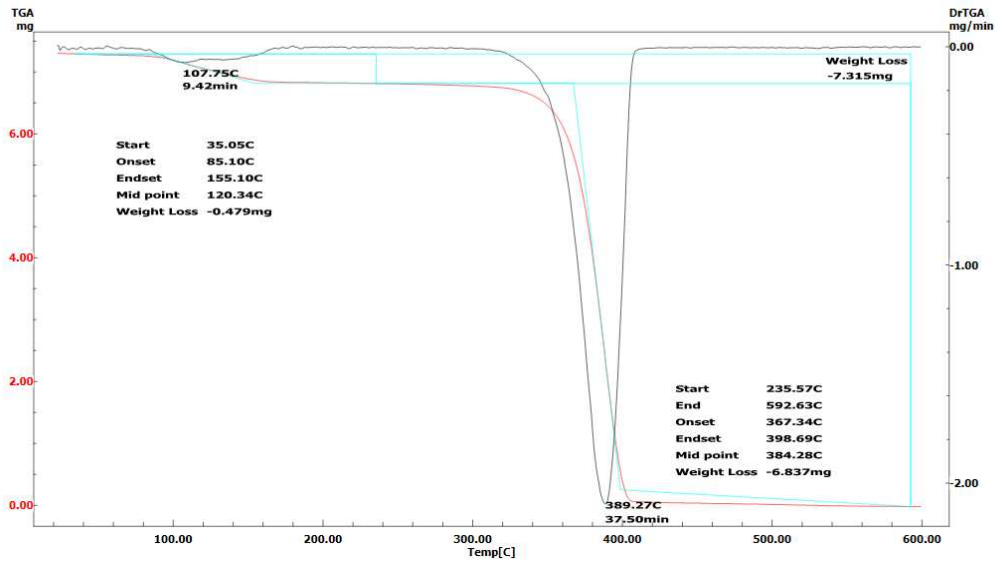
Imagens originais

TGA – PLA

PLA PURO

File Name: PLA_P.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PLA PURO
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 50.00[ml/min]
 Comment: MÉTODO TGA_021

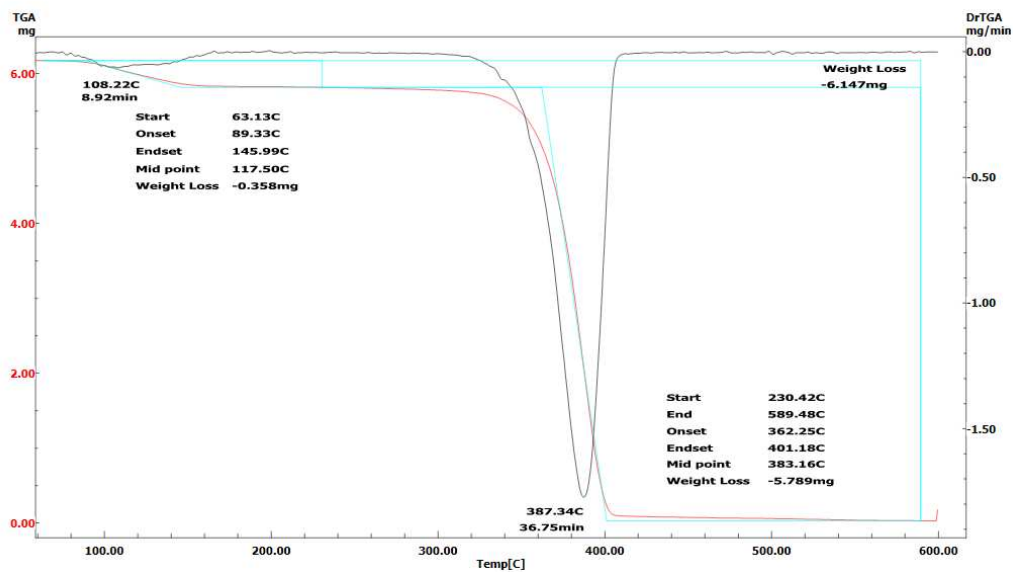
Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0



PLA PURO (REPLICATA 2)

File Name: PLA_P_2.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PLA PURO R2
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 50.00[ml/min]
 Comment: MÉTODO TGA_021

Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0

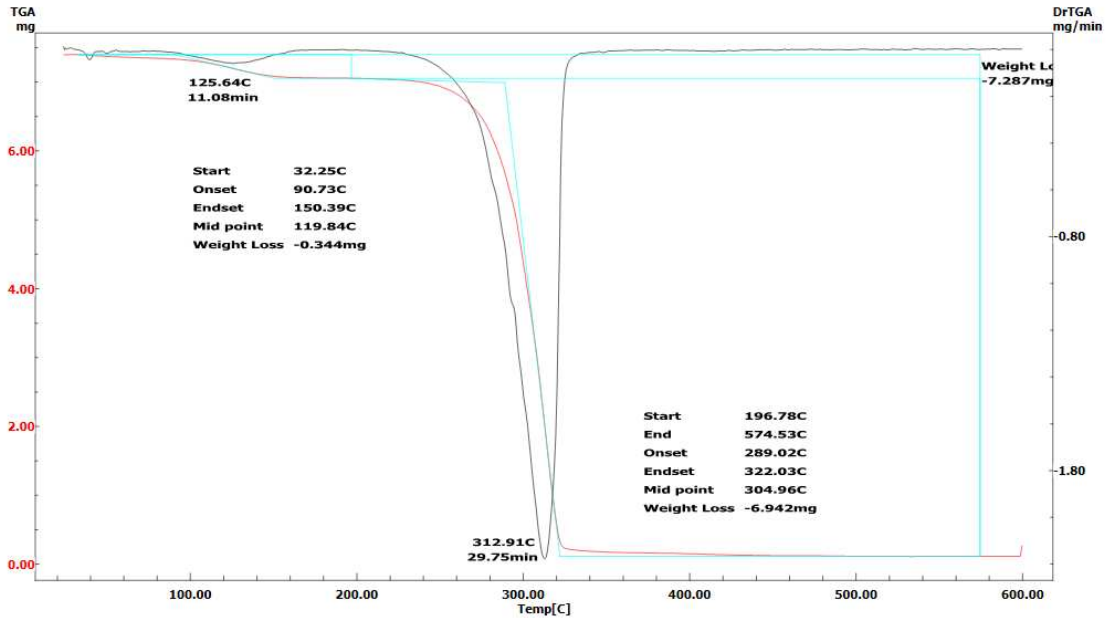


TGA – ZnO

PLA + 1% Zn (1)

File Name: PLA_ZN1.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PLA + 1% Zn
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 50.00[ml/min]
 Comment: METODO TGA_021

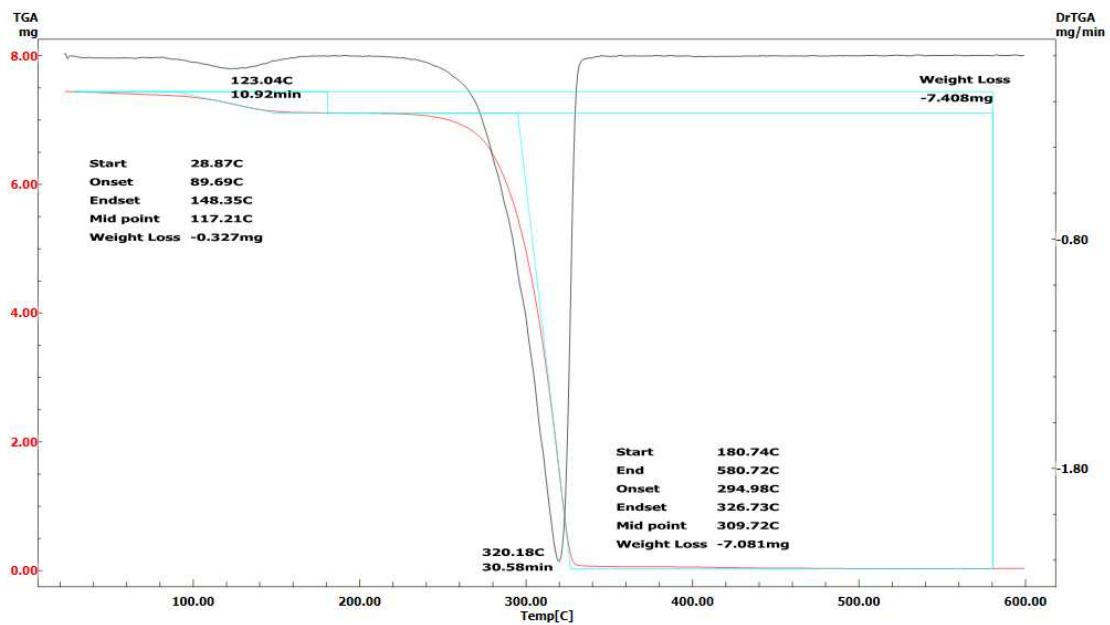
Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0



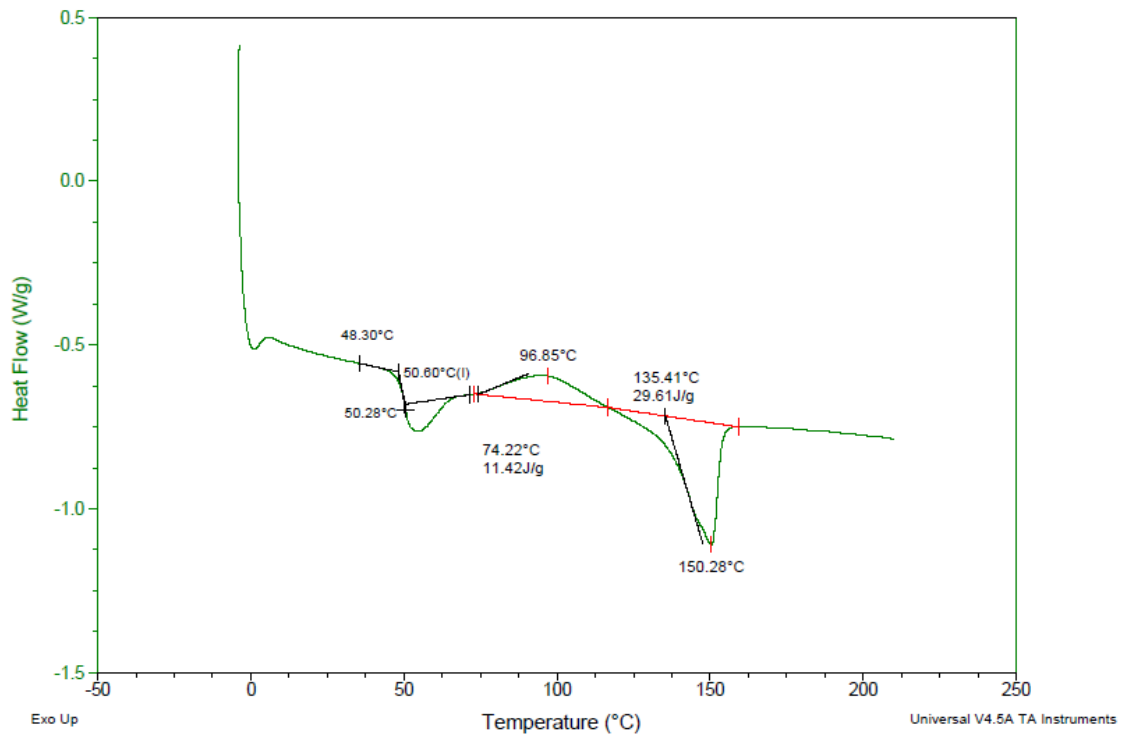
PLA + 1% ZnO (2)

File Name: PLA_ZN2.D40
 Detector Type: Shimadzu TGA-50
 Sample Name: PLA + 1% ZnO (2)
 Cell: Alumina
 Atmosphere: Nitrogen
 Rate Flow: 50.00[ml/min]
 Comment: METODO TGA_021

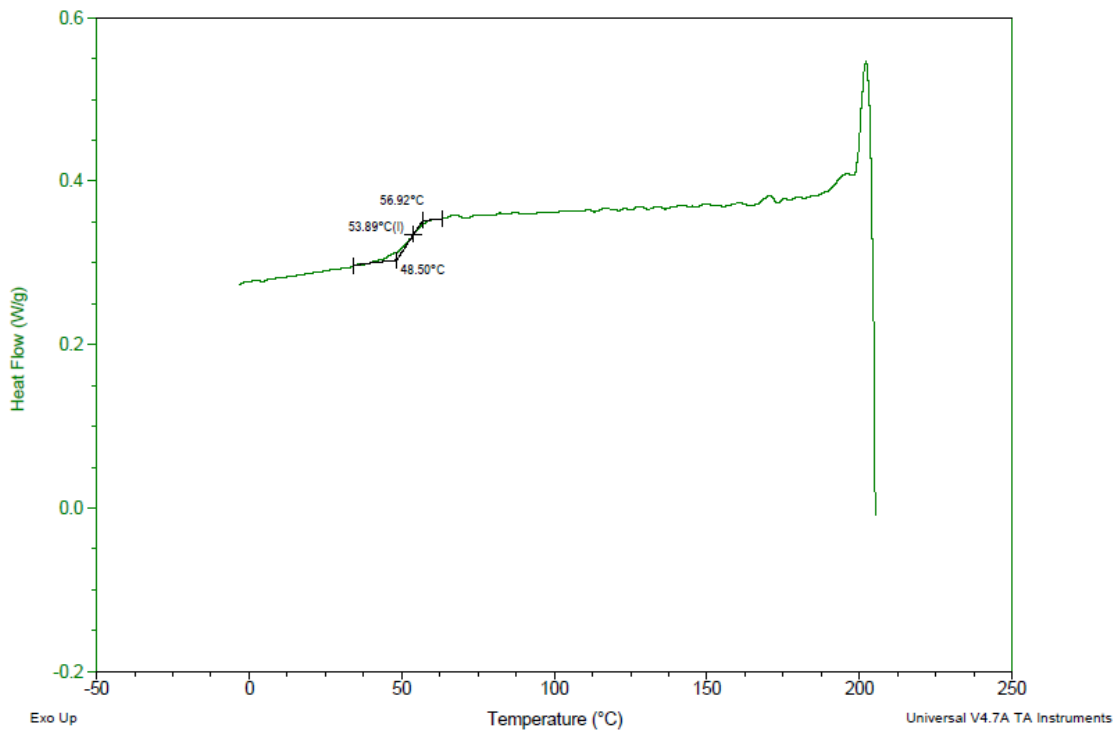
Temp Program		
Rate	Hold Temp	Hold Time
[C/min]	[C]	[min]
10.0	600.0	0.0



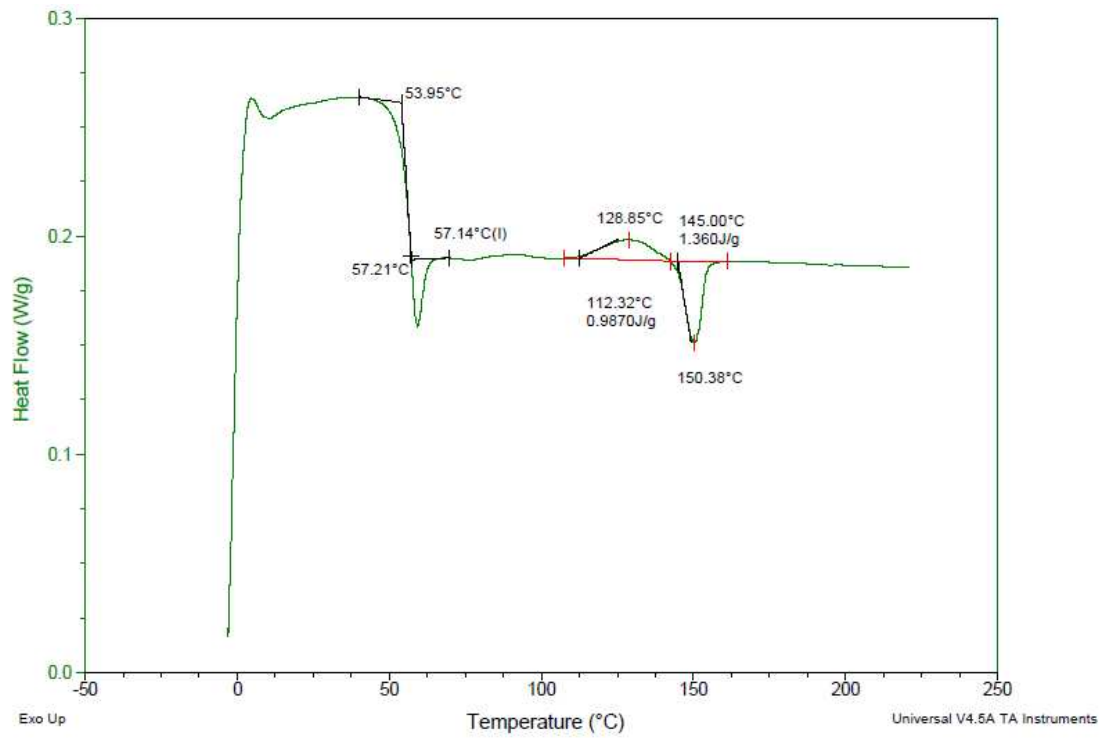
DSC – PLA 01 – 1º Aquecimento



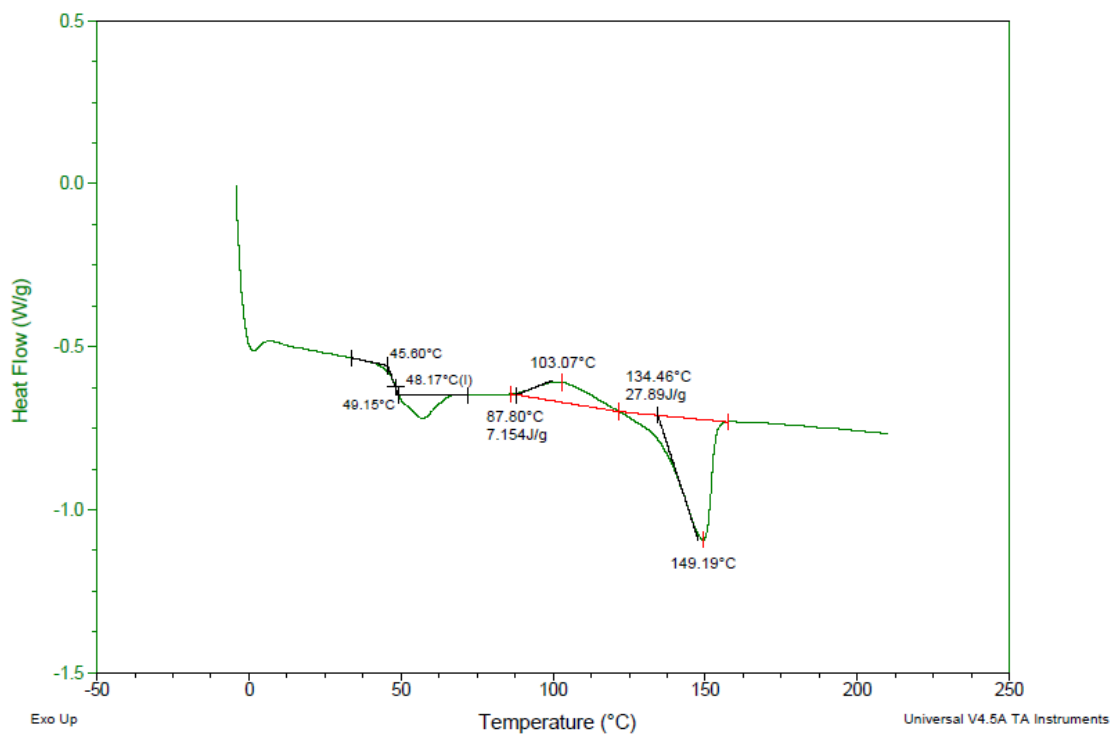
DSC – PLA 01 – Resfriamento

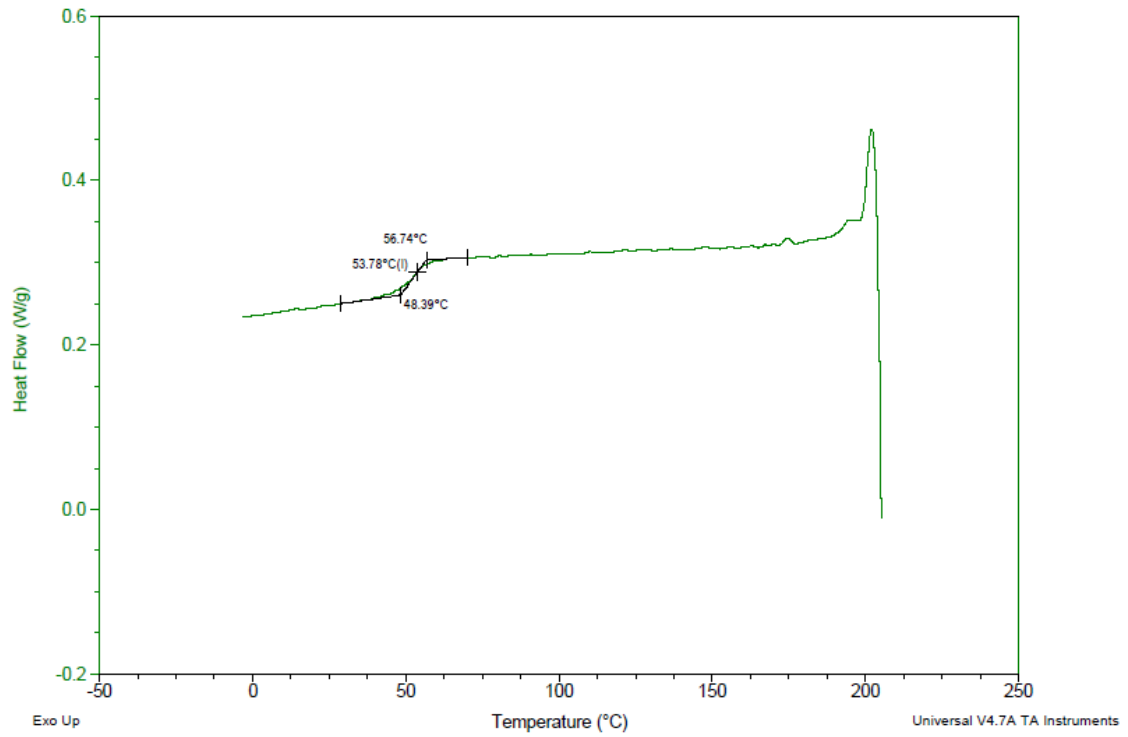
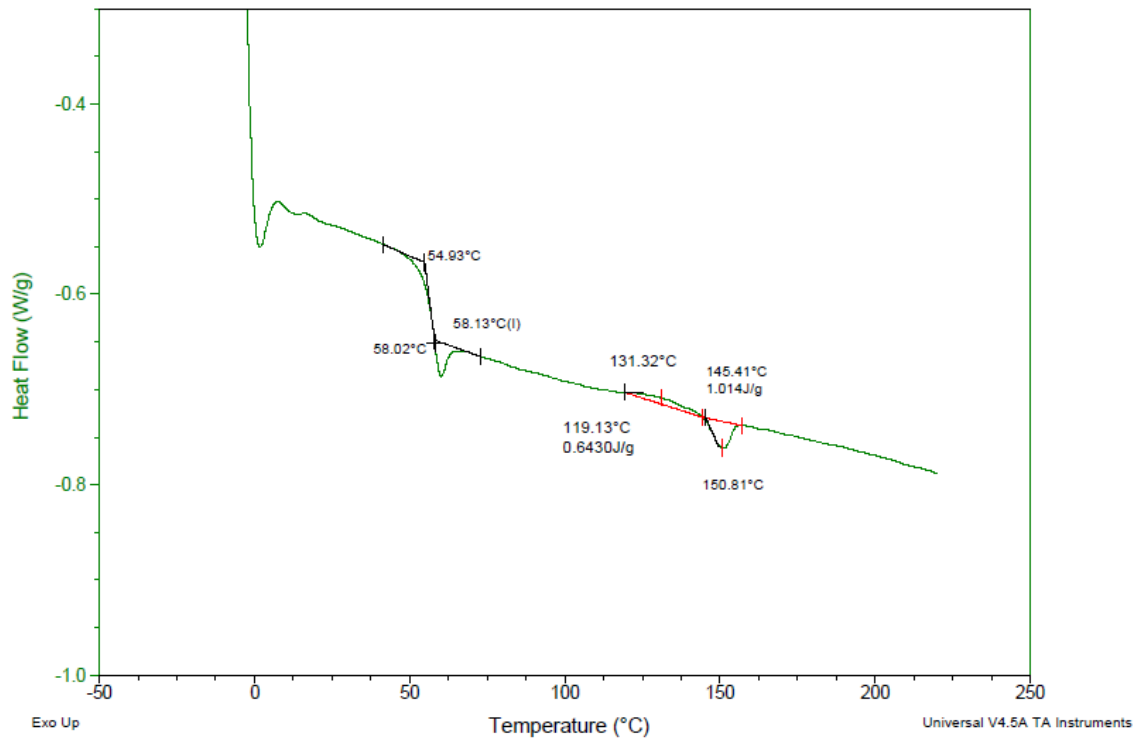


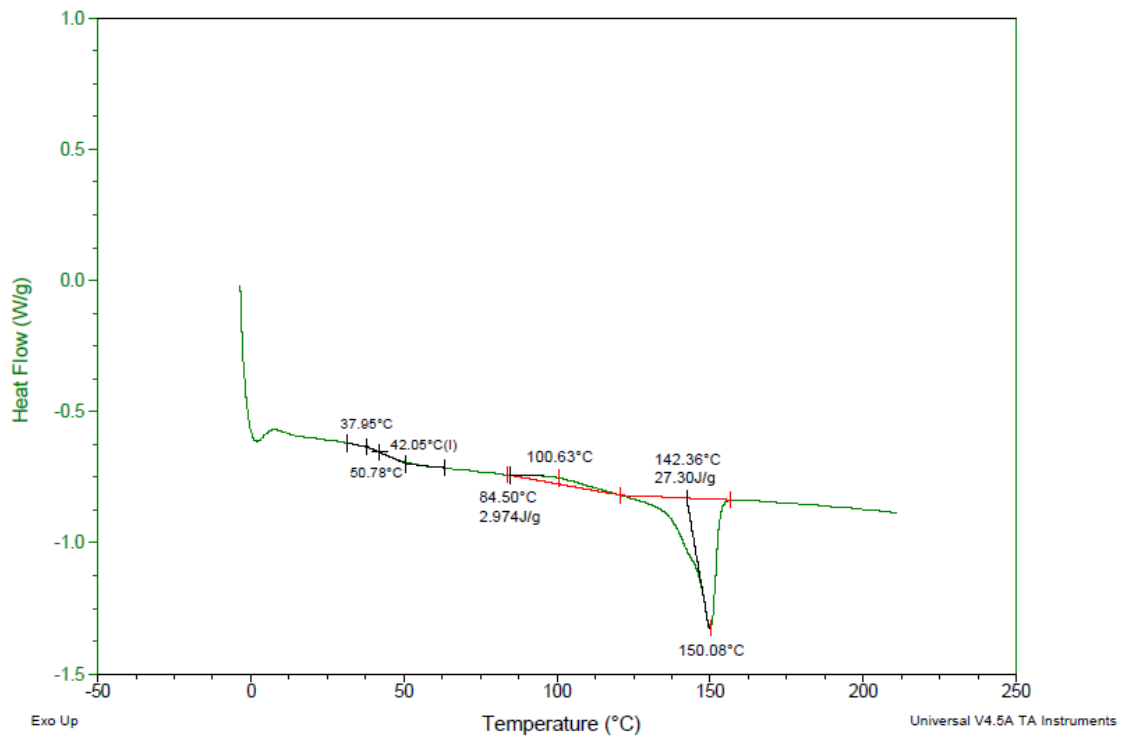
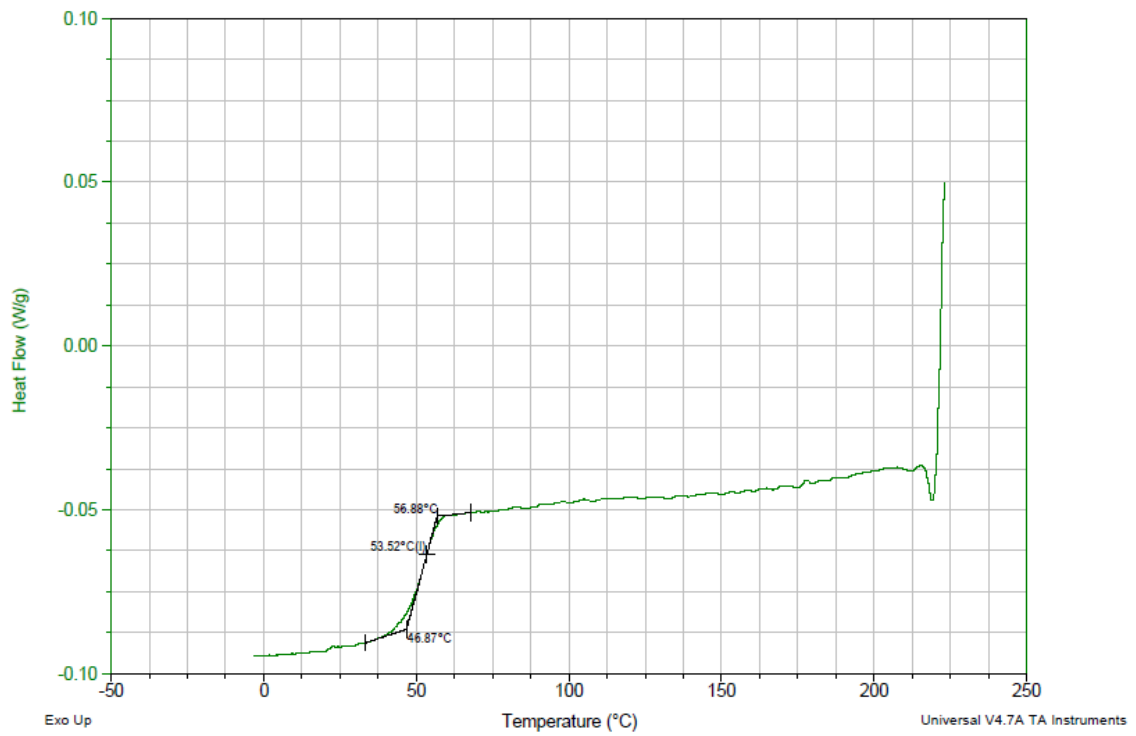
DSC – PLA 01 – 2º Aquecimento



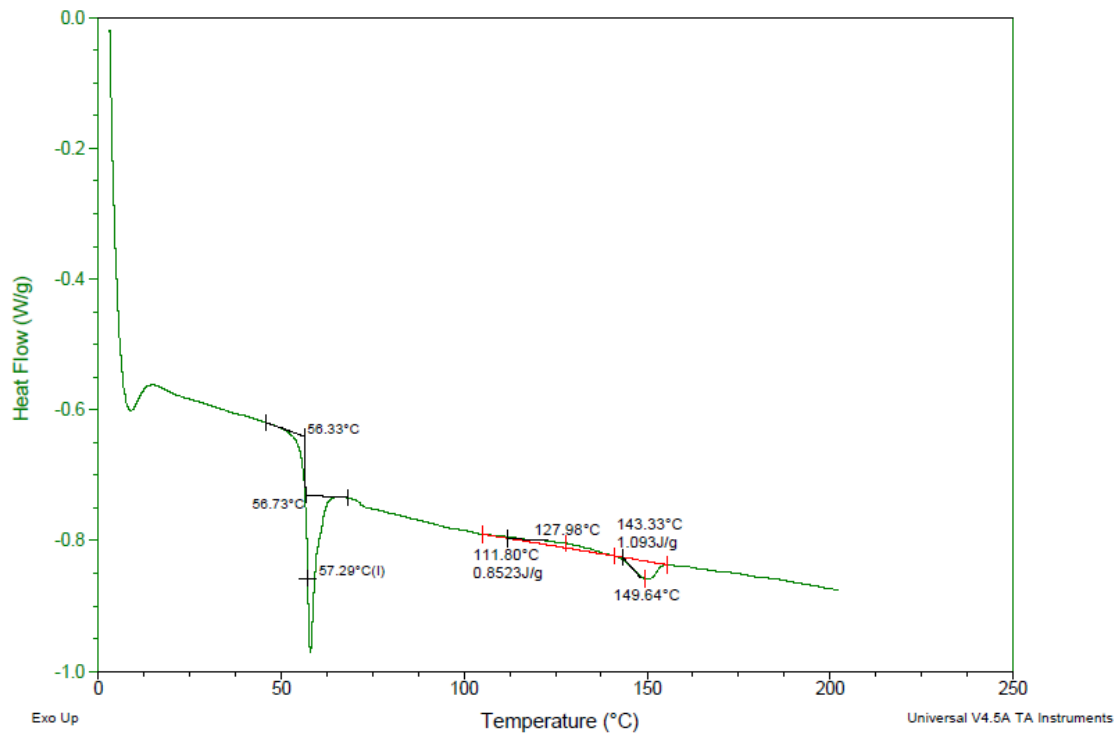
DSC – PLA 02 – 1º Aquecimento



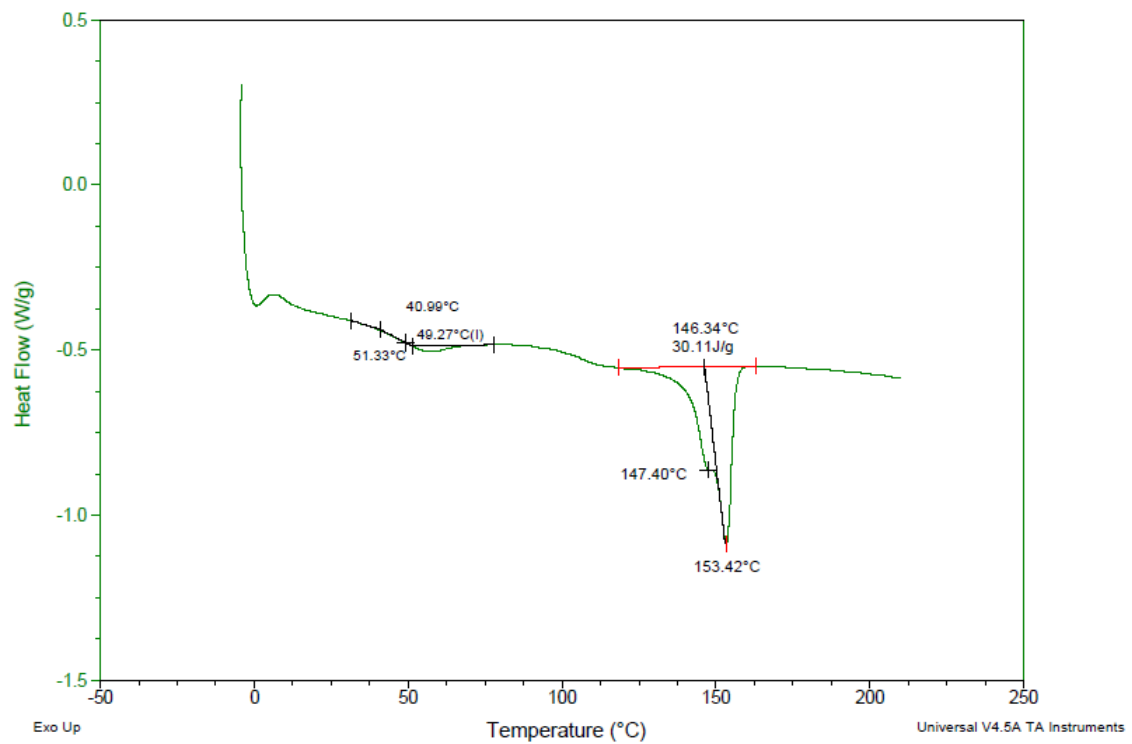
DSC – PLA 02 – Resfriamento**DSC – PLA 02 – 2º Aquecimento**

DSC – PLA 03 – 1º Aquecimento**DSC – PLA 03 – Resfriamento**

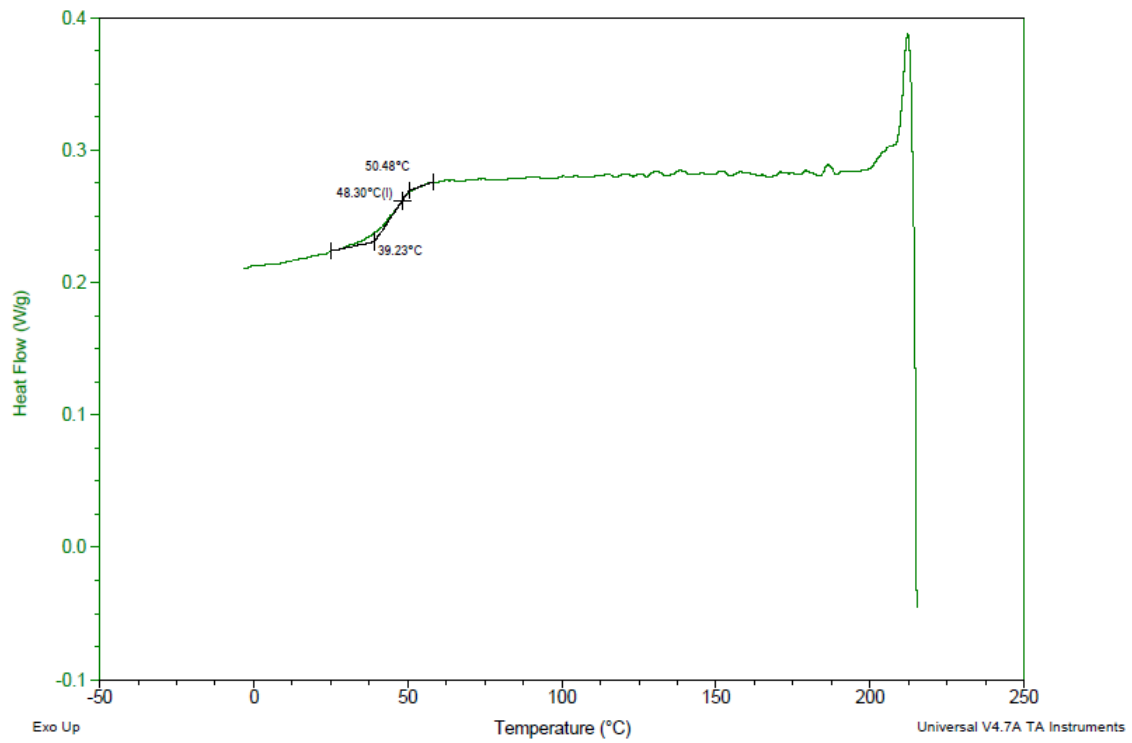
DSC – PLA 03 – 2º Aquecimento



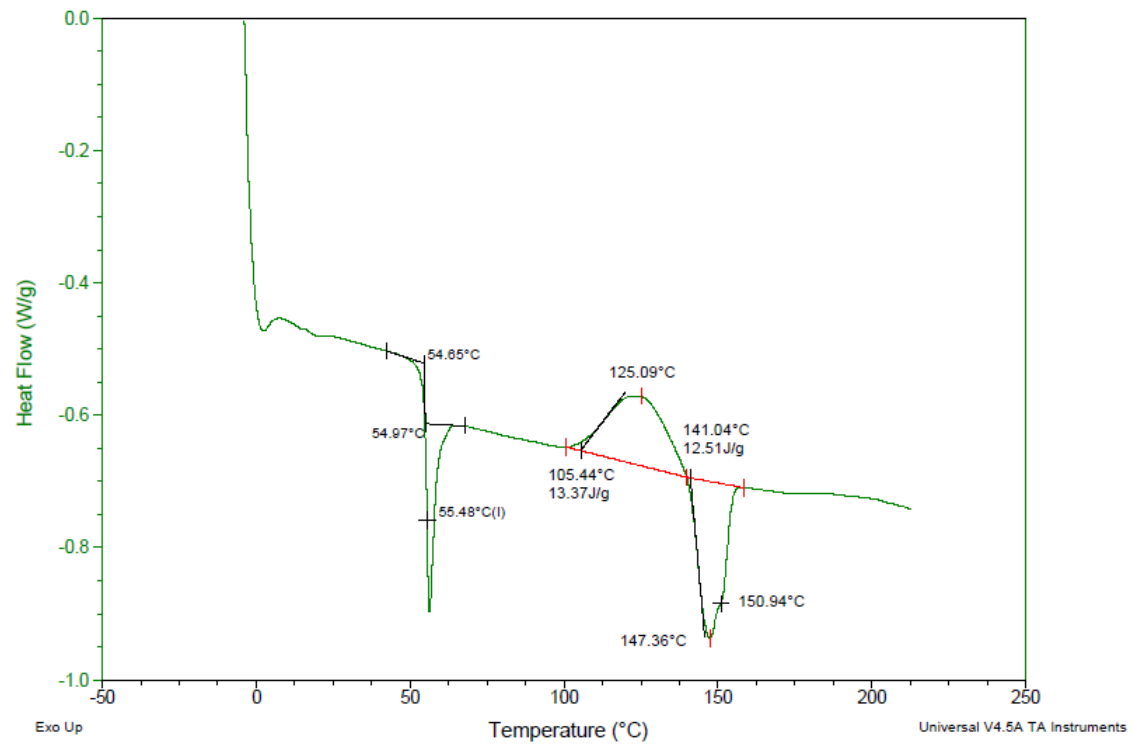
DSC – PLA/ZnO 01 – 1º Aquecimento

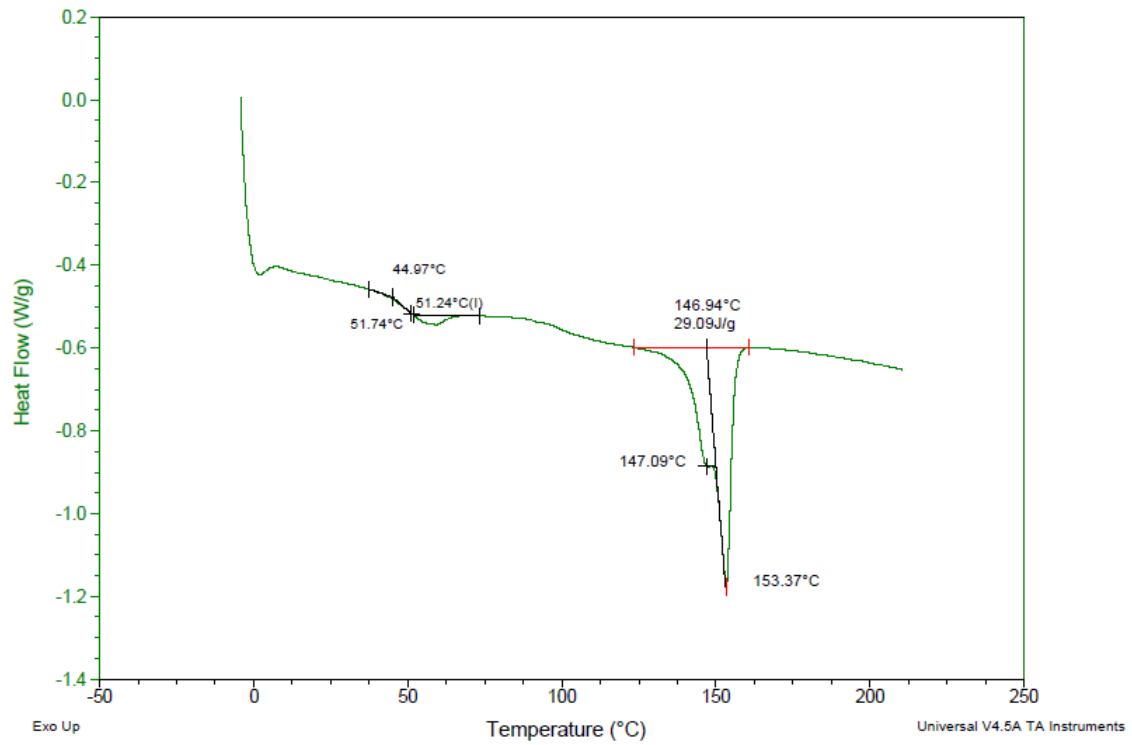
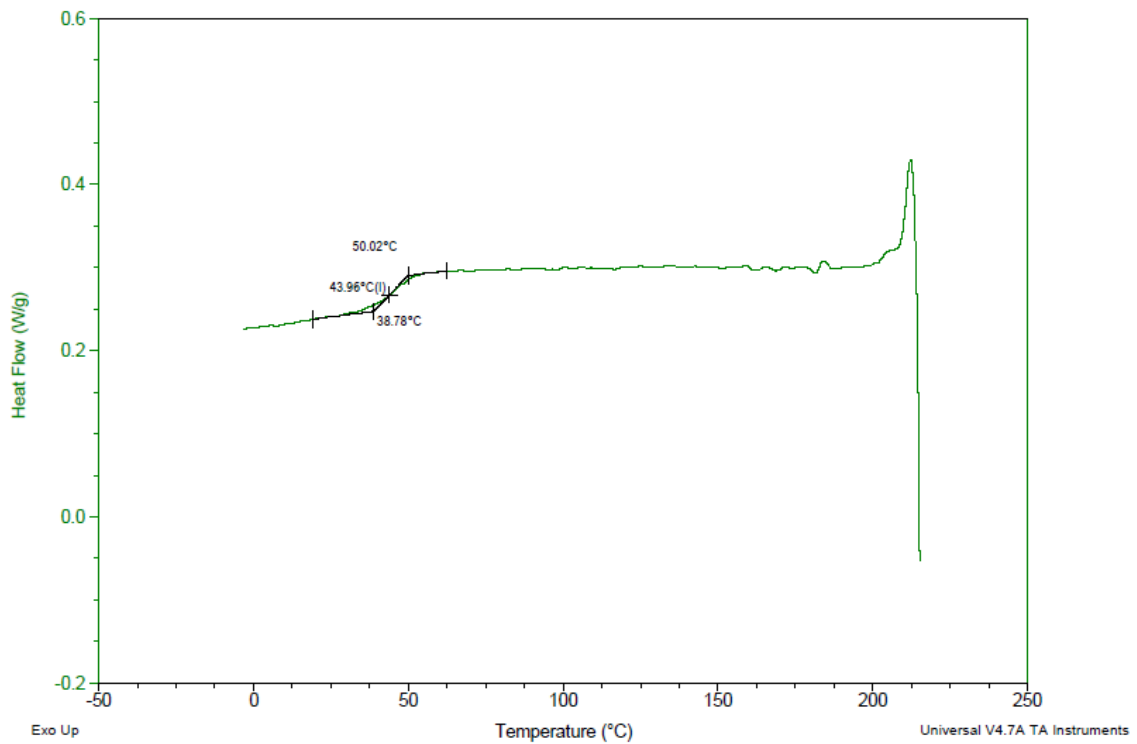


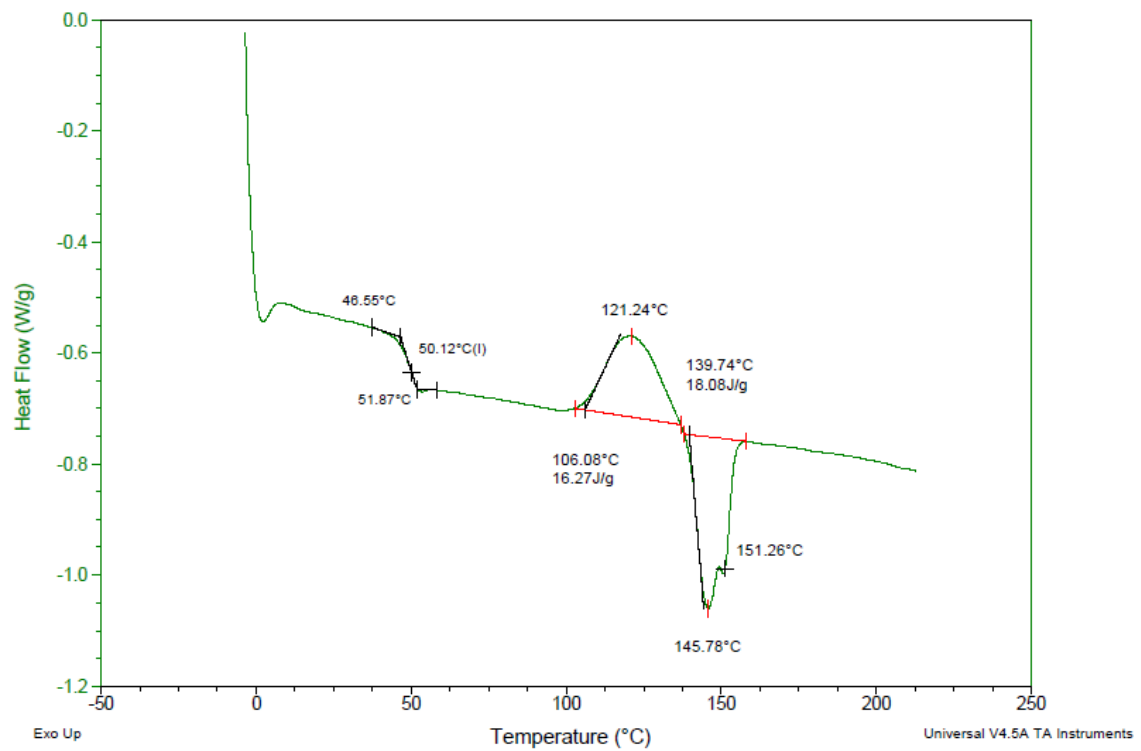
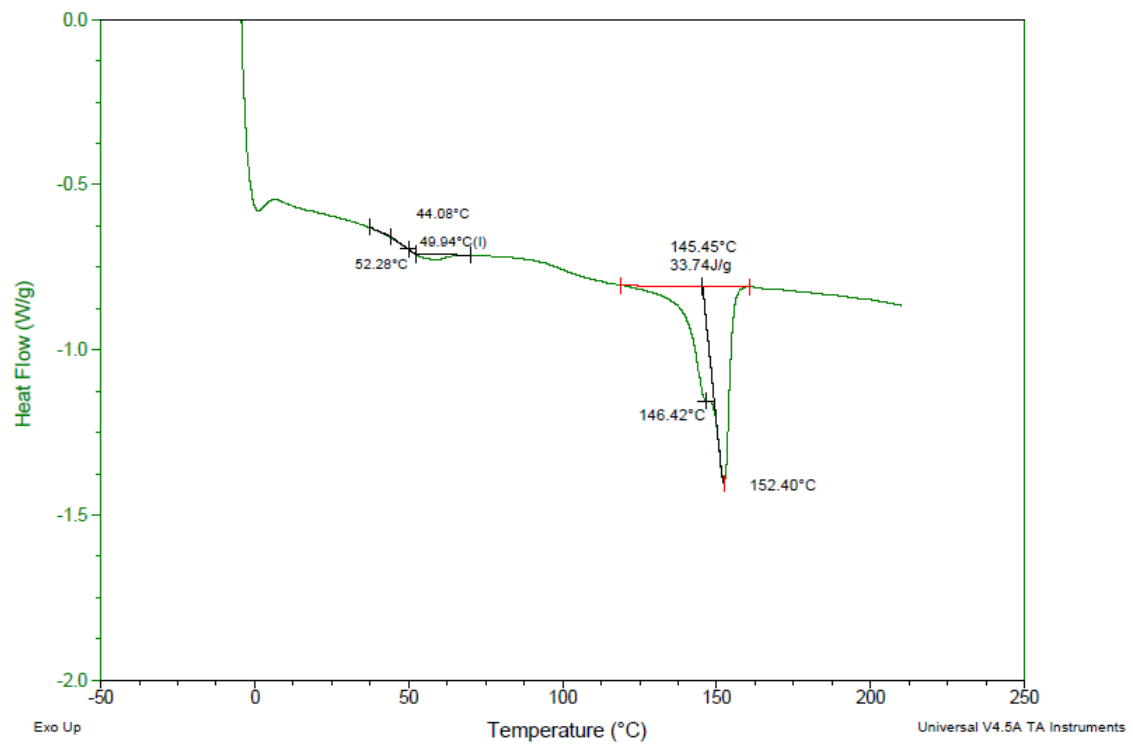
DSC – PLA/ZnO 01 – Resfriamento

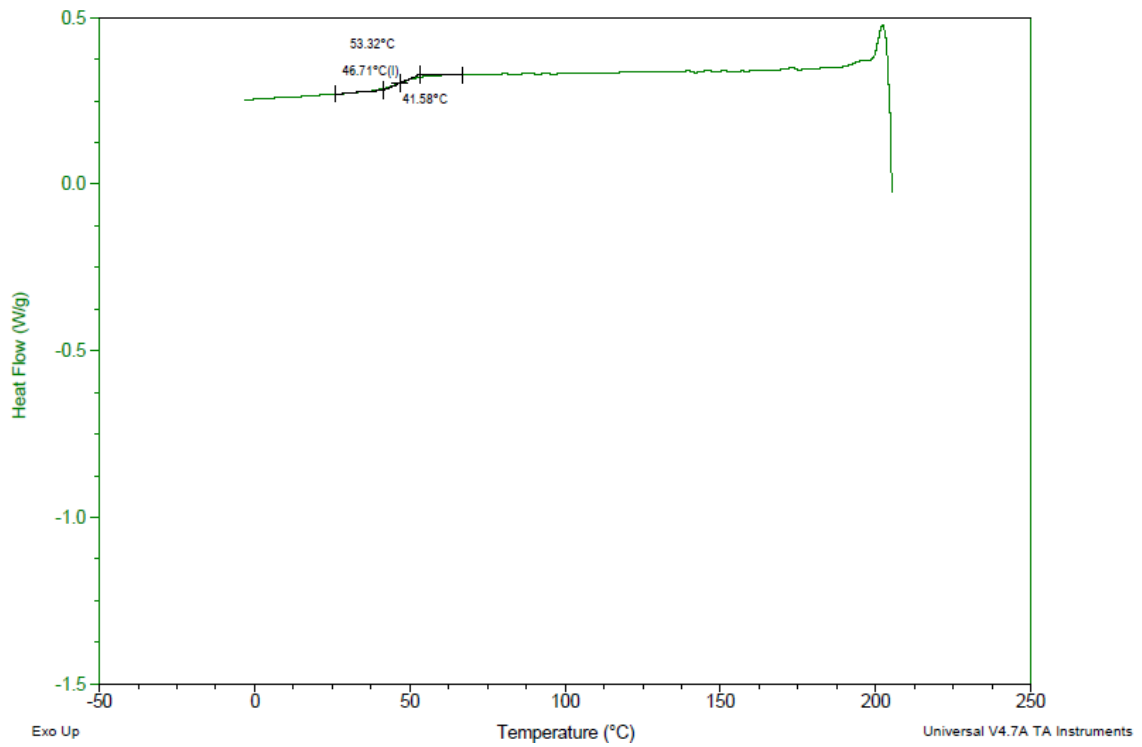
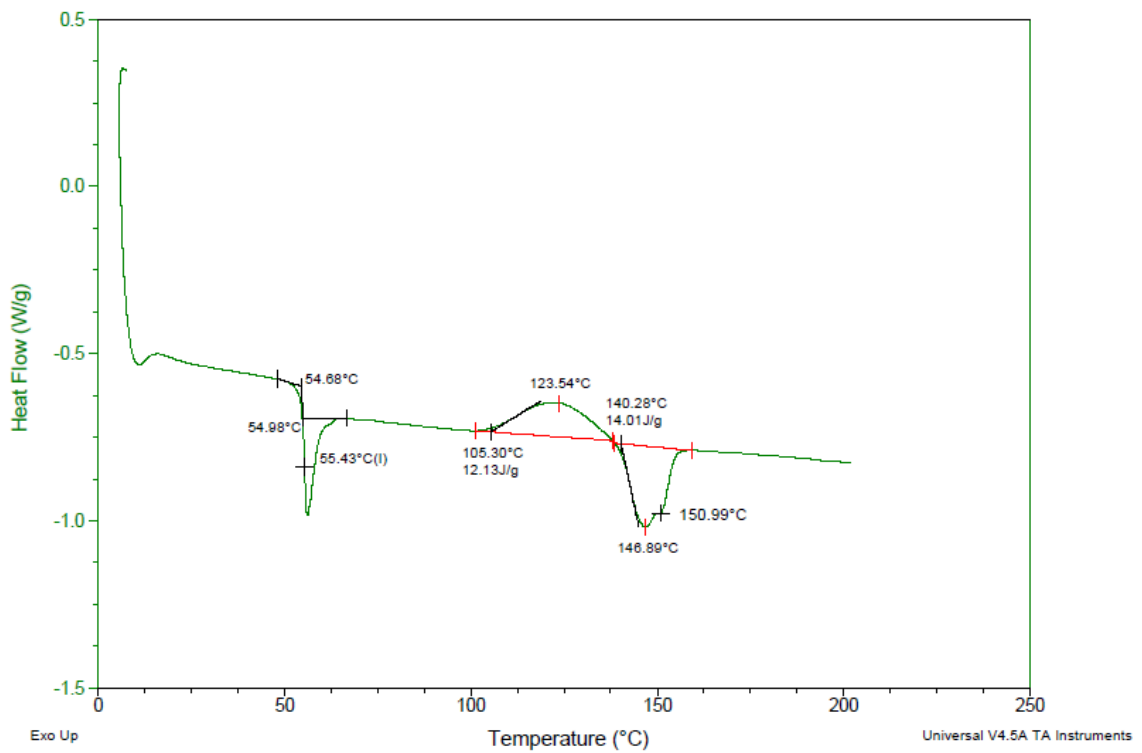


DSC – PLA/ZnO 01 – 2º Aquecimento



DSC – PLA/ZnO 02 – 1º Aquecimento**DSC – PLA/ZnO 02 – Resfriamento**

DSC – PLA/ZnO 02 – 2º Aquecimento**DSC – PLA/ZnO 03 – 1º Aquecimento**

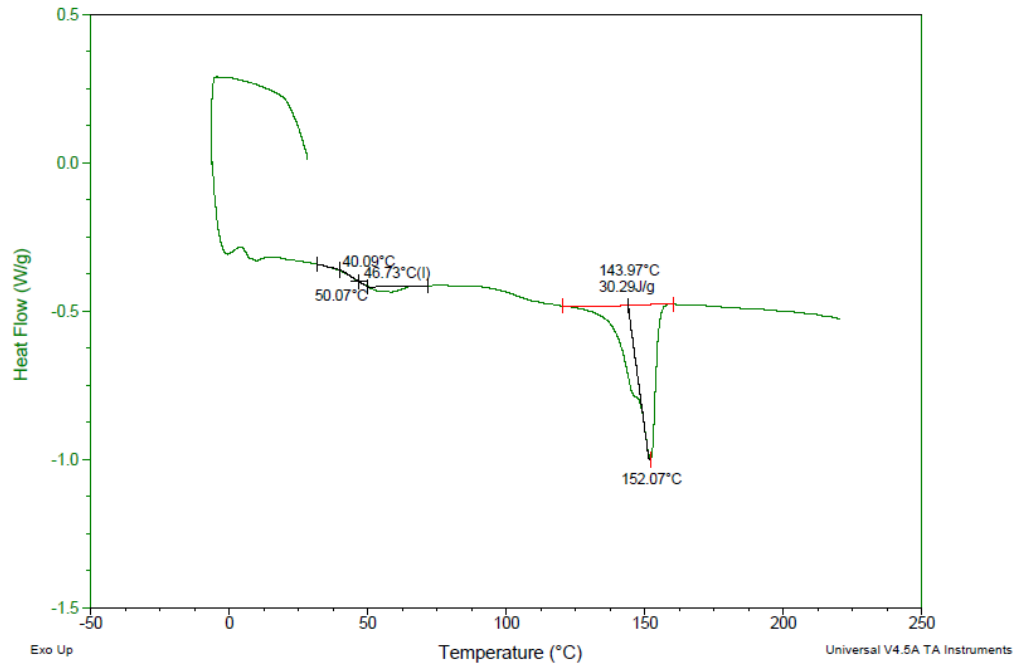
DSC – PLA/ZnO 03 – Resfriamento**DSC – PLA/ZnO 03 – 2º Aquecimento**

DSC – Amostra de PLA/ZnO antes da isoterma (PLA/ZnO puro)

Sample: dsc029_PLA.ZnO.AD.01
 Size: 6.7000 mg
 Method: PLA-R10.-10.R10.+200
 Comment: VerNotes

DSC

File: E:\...Dsc029_PLA.Zn.AD.01_16.11nov08
 Operator: Disney
 Run Date: 08-Nov-2016 13:32
 Instrument: 2920 MDSC V2.6A

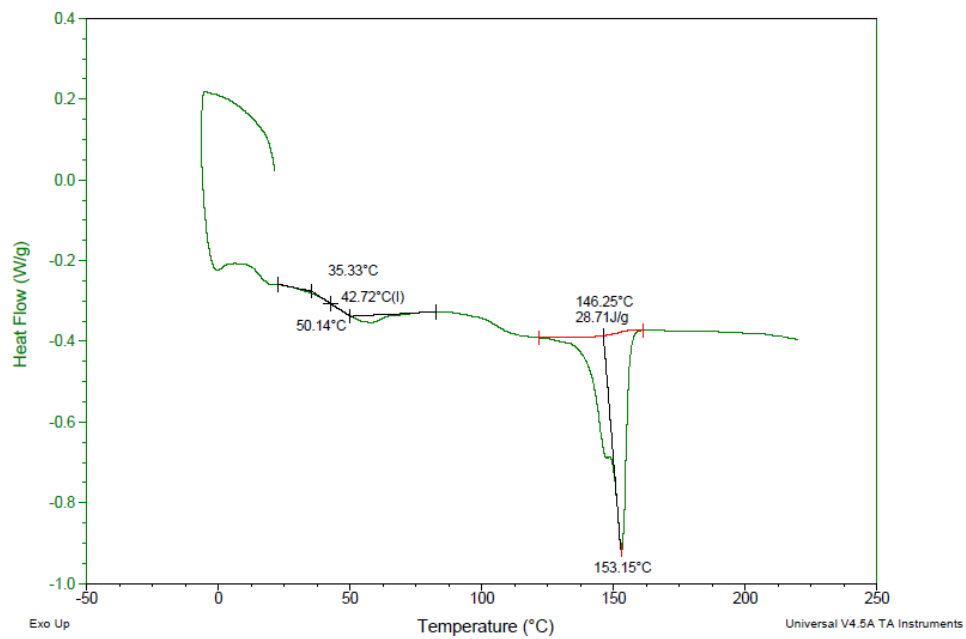


DSC – Amostra de PLA/ZnO após a isoterma

Sample: dsc028_PLA.ZnO.DD.01
 Size: 6.6000 mg
 Method: PLA-R10.-10.R10.+200
 Comment: VerNotes

DSC

File: E:\...Dsc024_PLA.Zn.DD.01_16.11nov08
 Operator: Disney
 Run Date: 08-Nov-2016 11:13
 Instrument: 2920 MDSC V2.6A



ANEXO I**Publicações Geradas com o Trabalho**

NONATO, R.C.; MORALES, A.R.; VIEIRA, A.F.M.; NISTA, S.V.G.; MEI, L.H.I.; BONSE, B.C.; Solution parameters in the manufacture of ceramic ZnO nanofibers made by electrospinning; **Applied Physics A**; v. 122, p. 244; 2016.

NONATO, R.C.; MORALES, A.R.; ROCHA, M.C.; NISTA, S.V.G.; MEI, L.H.I.; BONSE, B.C.; Process parameters in the manufacture of ceramic ZnO nanofibers made by electrospinning; **Applied Physics A**; v. 123, p. 92; 2017.