

UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE ENGENHARIA DE MATERIAIS
CURSO SUPERIOR DE ENGENHARIA DE MATERIAIS

SANDRO JUNIOR VESSONI TORRES

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE BLENDA ZEÍNA/PNIPAA_m POR
ELETROFIAÇÃO EM SOLUÇÃO**

TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO

LONDRINA

2015

SANDRO JUNIOR VESSONI TORRES

**OBTENÇÃO DE FIBRAS DE BLENDA ZEÍNA/ PNIPAA_m POR
ELETROFIAÇÃO EM SOLUÇÃO**

Monografia apresentada como Trabalho de Conclusão de Curso, do Curso Superior de Engenharia de Materiais do Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais (DAEMA) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, como requisito parcial para obtenção do título de Bacharel em Engenharia de Materiais.

Orientadora: Prof^ª. Dra. Elisângela Corradini.

LONDRINA

2015



Ministério da Educação
Universidade Tecnológica Federal do Paraná
Campus Londrina
Coordenação de Engenharia de Materiais



TERMO DE APROVAÇÃO

Título da Monografia

Obtenção de fibras de blendas de Zeína/PNIPAAm por eletrofiação em solução

Por

Sandro Junior Vessoni Torres

Monografia apresentada no dia 03 de junho de 2015 ao Curso Superior de Engenharia de Materiais da Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Campus Londrina. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

Prof. Dr. Fabiano Moreno Peres
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Prof. Dr. Francisco Rosário
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)

Profa. Dra. Elisângela Corradini
(UTFPR - Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais)
Orientadora

Prof. Dr. Odney Carlos Brondino
Responsável pelo TCC do Curso de Engenharia de Materiais

A Folha de Aprovação assinada encontra-se na Coordenação do Curso

AGRADECIMENTOS

Primeiramente agradeço a Deus pela saúde e pela oportunidade de perseverar nesta trajetória, que em meio a muitas dificuldades sempre esteve ao meu lado, tanto em minhas dificuldades como em minhas conquistas.

Agradeço aos meus pais, Antônio e Carmem, pela confiança depositada ao longo destes anos, sempre me apoiando com carinho, paciência e compreensão. Torno explícita minha eterna gratidão às minhas avós, Benedita e Rosina, pessoas simples e de pouca instrução que com suas vivências e seus exemplos de perseverança sempre motivaram muito a busca por este sonho. Agradeço também a todos os familiares que de alguma forma se fizeram presente, apoiando e motivando a conclusão desta etapa.

Destaco minha admiração e gratidão por minha professora e orientadora Dra. Elisângela Corradini. Obrigado pela paciência, compreensão, dedicação e por todo conhecimento transmitido, não somente nas orientações deste trabalho, como durante toda graduação. A senhora foi fundamental em meu crescimento pessoal e profissional, muito obrigado!

Agradeço de modo geral a todos meus professores, pessoas dignas de todo apreço e respeito, onde cada um de uma forma singular colaborou para meu desenvolvimento pessoal e para minha formação profissional, ao longo de toda vida estudantil.

Aos meus amigos e colegas de classe que acompanharam ou vivenciaram estes anos de graduação, obrigado por todo companheirismo, pelo apoio nos momentos difíceis, pela contribuição nas atividades acadêmicas e acima de tudo, obrigado por terem feito parte desta fase tão importante.

Por fim, peço desculpas a aqueles que de alguma forma contribuíram para conclusão dessa etapa e não tenham se sentidos reconhecidos, mas declaro minha gratidão.

RESUMO

TORRES, Sandro J. V. Obtenção de fibras de blenda de zeína/PNIPAAm por eletrofiação em solução. 2015. 65 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) – Departamento Acadêmico de Engenharia de Materiais, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Estudos voltados a biomateriais buscam alternativas que possam aumentar a qualidade de vida do homem, por meio de tratamentos mais eficientes. A zeína é biocompatível, biodegradável, além de ser proveniente de fonte renovável. O Poli(N-isopropilacrilamida)(PNNIPAm) apresenta propriedade termossensibilidade e de biocompatibilidade, mas não é biodegradável. A combinação da zeína e do PNNIPAm formando uma blenda polimérica é uma estratégia bastante interessante que pode possibilitar a produção de um biomaterial com melhores propriedades que às dos polímeros puros. O processamento dessa blenda por eletrofiação se mostra promissor na obtenção de fibras biocompatíveis, por ser um método simples e eficiente, que pode resultar em fibras com diversas morfologias, de acordo com os parâmetros previamente ajustados. Neste trabalho, fibras da blenda zeína/PNIPAAm foram obtidas por eletrofiação em solução. O comportamento térmico das fibras obtidas foi analisado por DSC e TGA. A morfologia, por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura, sendo que o diâmetro das fibras e o rendimento do processo foram avaliados em função da variação dos parâmetros de processo e da concentração, por meio de planejamento fracionário. A formação de fibras de zeína em solução água-etanol ocorreu somente para concentrações acima de 25% de soluto (zeína). A concentração de 30% foi considerada como sendo ideal para eletrofiação de zeína em solução aquosa de etanol, devido a maior homogeneidade e alinhamento das fibras. A eletrofiação de blendas de solução de zeína com PNIPAAm (27/3 % m/m) em água etanol resultou na formação de gotas entre as fibras. A variação da tensão e da distância entre a ponta da agulha e o coletor, não resultou em melhora significativa para eliminação das gotas. Com o uso da mistura clorofórmio/N,N-dimetilformamida como solvente para zeína/PNIPAAm, foram obtidas fibras de zeína com diferentes teores de PNIPAAm sem a presença de gotas. Com o planejamento foi observado que os parâmetros concentração e fluxo influenciam de forma mais significativa na redução do diâmetro de fibra, de modo que com a redução de ambos os parâmetros o diâmetro se reduz. Para o rendimento do processo, os parâmetros que mais contribuíram foram concentração, distância e fluxo, sendo que o rendimento aumentou com a redução da concentração e aumento da distância e fluxo. Na análise térmica foi constatado uma única temperatura de transição vítrea para os dois polímeros em forma de blenda, além de mostrar que a temperatura de início de degradação não sofre grande variação em função da proporção de PNIPAAm. Dessa forma, foi observado que a tensão não exerceu influência significativa nos resultados e que as fibras obtidas não sofrem grandes variações no comportamento térmico, em função do percentual de PNIPAAm.

Palavras-chaves: Eletrofiação. Fibras poliméricas. Zeína. PNIPAAm. Biomateriais.

ABSTRACT

TORRES, Sandro J. V. Obtaining blends fiber zein/PNIPAAm by electrospinning solution. 2015. 65 f. Monograph (Undergraduate Materials Engineering) – Academic Department of Materials Engineering, Universidade Tecnológica Federal do Paraná. Londrina, 2015.

Studies to biomaterials seek alternatives that can enhance the quality of life man, through more effective treatments. Zein is biocompatible, biodegradable and it is obtained from a renewable source. Poly(N-isopropylacrylamide) (PNNIPAm) exhibits thermosensitivity and biocompatibility property, but it is not biodegradable. The combination of zein and PNNIPAm forming a polymer blend is a very interesting strategy that can enable the production of a biomaterial with better properties than those of the pure polymers. The processing of such blends by electrospinning shows promise in obtaining biocompatible fibers, being a simple and efficient method, which can result in fibers with different morphologies in accordance with previously set parameters. In this work, zein/PNIPAAm blends fiber was obtained by electrospinning solution. DSC and TGA analyzed the thermal behavior of the fiber obtained. The morphology by optical microscopy and scanning electron microscopy, and the diameter of the fibers and the process yield was evaluated based on the variation of process parameters and concentration, by fractional planning. In aqueous-alcohol solution, electrospun zein/PNIPAAm fibers showed the formation of the beads, but the variation of process parameters not removed the beads. In chloroform/N,N-dimethylformamide mixture and using 22 kV as electric field, the electrospun fibers showed a uniform morphology without beads. The factorial design technique was employed to evaluate the influence of solution concentrations, distance between needle tip and collector, applied voltage, solution flow on the fiber diameters and the yield of fibers formed. The results showed that the concentration and the flow parameters influence more significantly in reducing the fiber diameters. For the yield of fibers, the solution concentration and flow had more influence. The thermal analysis it was found a single glass transition temperature for the two polymers in the form of blends, and show that the degradation onset temperature undergoes no large variation in function of the ratio of PNIPAAm. Thus, it was observed that the tension exerted no significant effect on the results and that the fibers obtained do not suffer large variations in thermal behavior as a function of the percentage of PNIPAAm.

Keywords: Electrospinning. Polymer fibers. Zein. PNIPAAm. Biomaterials.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 – Estrutura química (a) do NIPAAm e (b) da unidade repetitiva do PNIPAAm	10
Figura 2 – Diagrama de fases genérico para um sistema do tipo LCST	11
Figura 3 – Ordenamento das cadeias poliméricas em função da mudança do caráter hidrofílico/hidrofóbico, governado pela variação de temperatura.....	12
Figura 4 – Classificação de blendas poliméricas quanto à compatibilidade, propriedade em função da composição da mistura.....	18
Figura 5 – Representação esquemática da montagem típica da técnica de eletrofiação.	19
Figura 6 – Regiões do jato no processo de eletrofiação	20
Figura 7 – Aparelho de eletrofiação instalado na UTFPR, campus Londrina.....	26
Figura 8 – Esquema da posição das lamínulas no coletor de amostra.....	27
Figura 9 – PNIPAAm obtido após secagem e maceração.	30
Figura 10 – Curva de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração.	31
Figura 11 – Espectrofotômetro de infravermelho para zeína em pó.	32
Figura 12 – Espectrofotômetro de infravermelho para o PNIPAAm sintetizado.....	33
Figura 13 – Curva DSC obtida para Zeína em pó e PNIPAAm na forma granular, sob atmosfera de N ₂	34
Figura 14 - Curvas TGA e DTG obtidas para Zeína em pó, sob atmosfera de N ₂	35
Figura 15 – Curvas TGA e DTG obtidas para PNIPAAm na forma granular, sob atmosfera de N ₂	36
Figura 16 – Microscopia ótica das soluções de zeína em etanol/água, eletrofiadas a 16 kV, com fluxo de 1 ml/h e 13cm de distância nas concentrações: a) 10% b) 20% c) 25% d) 30% e) 38%.....	37
Figura 17 – Imagens de MO das fibras de solução de zeína/PNIPAAm (27/3 % m/m) em etanol/água, eletrofiadas com fluxo, distância e tensão de: a) 1ml/h, 13 cm e 22 kV; b) 1 ml/h, 15 cm e 20 kV; c) 1 ml/h, 16cm e 18 kV	38
Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura da eletrofiação das soluções em clorofórmio/DMF, nas concentrações (zeína/PNIPAAm) (m/m) a) 30/0% b) 27/3% c) 24/6% d) 21/9% e) 18/12%	39
Figura 19 – Curvas DSC das fibras obtidas, para diferentes composições (Zeína/PNIPAAm), sob atmosfera de nitrogênio.....	40

Figura 20 – Curva TGA das fibras obtidas, para diferentes composições (Zeína/PNIPAAm), sob atmosfera de nitrogênio.....	41
Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras obtidas na eletrofiação dos experimentos a) E1 b) E2 c) E3 d) E4 e) E5 f) E6 g) E7 h) E8 i) E9 j) E10 e k) E11.....	44
Figura 22 - Gráfico de superfície do diâmetro de fibra em função do fluxo e da concentração.	46
Figura 23 – Gráfico do rendimento do processo de eletrofiação em função da concentração e distância.	48
Figura 24– Gráfico do rendimento do processo de eletrofiação em função da distância e fluxo.	49

LISTA DE TABELAS

TABELA 1 – Tempo de escoamento da solução, no viscosímetro Ubbelohde, para diferentes concentrações.....	31
TABELA 2 – Temperatura de transição vítrea (T _g) versus composição da fibra.....	40
TABELA 3 – Temperatura de início de decomposição térmica (T _{onset}) versus composição da solução	42
TABELA 4 – Experimentos versus parâmetros gerados por planejamento fracionário 2 ⁴⁻¹	43
TABELA 5 – Diâmetro médio das fibras obtidas nos experimentos de E1 a E11.....	45
TABELA 6 – Rendimento da técnica de eletrofiação para os experimentos de E1 a E11	48

LISTA DE SIGLAS

DMF – N,N-dimetilformamida

DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

DTG – Termogravimetria Diferencial

FT-IR – Espectroscopia de Infravermelho com Transformada de Fourier

KBr – Brometo de Potássio

kDa – Quilodalton

LCST – *Lower Critical Solution Temperature*

m/m – massa/massa

MEV – Microscopia Eletrônica de Varredura

MO – Microscopia Ótica

NIPAAm – N-isopropilacrilamida

PNIPAAm – Poli(n-isopropilacrilamida)

T_{onset} – Temperatura de início de decomposição térmica

TEMED – Tetrametilenodiamina

Tg – Temperatura de transição vítrea

TGA – Análise termogravimétrica

UR – Umidade Relativa

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	5
1.1 OBJETIVO.....	7
1.1.1 Objetivo geral.....	7
1.1.2 Objetivos específicos.....	7
1.2 JUSTIFICATIVA.....	8
2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	9
2.1 BIOMATERIAIS	9
2.2 POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA)	10
2.2.1 Aplicações.....	13
2.3 ZEÍNA.....	14
2.3.1 Características e Propriedades	15
2.3.2 Aplicações.....	16
2.4 BLENDA.....	17
2.5 ELETROFIAÇÃO.....	18
2.5.1 Parâmetros da solução	21
2.5.2 Parâmetros do processo	21
2.5.3 Parâmetros ambientais	22
2.5.4 Aplicações.....	23
3 MATERIAIS E MÉTODOS	24
3.1 MATERIAIS	24
3.2 METODOLOGIA	24
3.2.1 Síntese do PNIPAAm	24
3.2.2 Caracterização dos polímeros	24
3.2.2.1 Massa molar viscosimétrica	25
3.2.2.2 Caracterização por Infravermelho (FT-IR)	25
3.2.2.3 Análise térmica.....	25

3.2.3	Obtenção das fibras.....	26
3.2.3.1	Variação da proporção de PNIPAAm	27
3.2.3.2	Variáveis de processo e concentração	28
3.2.4	Caracterização das fibras	28
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES.....	30
4.1	CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS	30
4.1.1	Massa Molar Viscosimétrica	30
4.1.2	Caracterização por Infravermelho (FT-IR).....	32
4.1.3	Análise Térmica.....	34
4.1.3.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	34
4.1.3.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	35
4.2	OBTENÇÃO DAS FIBRAS	37
4.2.1	Variação da proporção de PNIPAAm.....	37
4.2.1.1	Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)	40
4.2.1.2	Análise Termogravimétrica (TGA).....	41
4.2.2	Variáveis de processo e concentração	43
4.2.2.1	Diâmetro de fibra.....	45
4.2.2.2	Rendimento do processo	47
5	CONSIDERAÇÕES FINAIS	51
	REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA	53

1 INTRODUÇÃO

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material utilizado no corpo humano, sem que haja rejeição. Para tanto, é necessário que o material apresente várias propriedades, dentre elas, e de maior importância, a biocompatibilidade. A biocompatibilidade é a capacidade do material desempenhar sua função sem provocar qualquer reação adversa no organismo e ao mesmo tempo, o material não sofrer efeitos do ambiente orgânico (MOURA, 2005; PEREIRA, VASCONCELOS e ORÉFICE, 1999). Essa capacidade pode ser observada no poli(n-isopropilacrilamida)(PNIPAAm) e na zeína, polímeros bastante estudados e que apresentam potencial de aplicação biomédico.

O PNIPAAm foi sintetizado pela primeira vez por “Rohm & Haas and CIBA Ltd”, em 1956, e ao longo do tempo passou a despertar interesse por parte de diversos pesquisadores das mais diversas nações, devido a duas propriedades de alta relevância para o setor biomédico: a biocompatibilidade e a termossensibilidade. A termossensibilidade é a capacidade de mudança de fase com a variação de temperatura, alterando-se de hidrofílico para hidrofóbico e vice-versa (SCHILD, 1992; ELLIOTT, 2011).

Outro polímero com grande potencial de aplicações e que atualmente vem despertando atenção de pesquisadores que estudam biomateriais é a zeína (proteína do milho) devido a sua estrutura, solubilidade, propriedades antioxidantes, biocompatibilidade e biodegradabilidade (DONG, SUN e WANG, 2004). Além disso, a zeína é proveniente de fonte renovável.

A mistura de dois ou mais polímeros formando uma blenda polimérica tem sido objeto de muitos estudos que buscam o desenvolvimento de novos materiais poliméricos. Estes estudos possibilitam obtenção de novos materiais com propriedades muitas vezes superiores às dos componentes puros, sem investimento em novas rotas de síntese, o que pode ser economicamente viável. As propriedades finais de uma blenda polimérica dependerão das propriedades dos polímeros constituintes da mistura, das interações específicas que podem ocorrer entre os diferentes polímeros e ainda do processamento envolvido durante a mistura. Blendas poliméricas podem ser obtidas por diversas formas de processamento (WIEBECK e HARADA, 2005), uma delas é a técnica de eletrofiação.

A eletrofiação é uma técnica emergente de grande importância tecnológica para a produção de fibras poliméricas. Este é um método eletrostático capaz de produzir fibras a partir de uma solução polimérica ou do polímero fundido, além de ter baixo custo e ser de

fácil operação. Sua estrutura é constituída basicamente de uma bomba de infusão, um capilar, uma fonte de alta tensão e um coletor. As características do material formado variam em função de parâmetros ajustáveis (solução, processo e ambientais), proporcionando uma gama de aplicações muito variada. Além de simples e de custo relativamente baixo, é o único método que permite a produção de fibras poliméricas em escalas de micro a nanométrica, com alta razão de aspecto (comprimento/diâmetro). Fibras poliméricas obtidas através da técnica de eletrofiação são ideais para aplicações biomédicas, devido a sua grande área de superfície específica, que pode ser aumentada ainda mais através da produção de fibras na escala de micrômetros ou nanômetros.

A produção de fibras poliméricas por eletrofiação a partir da mistura de zeína com o PNIPAAm para aplicações biomédicas é uma alternativa bastante promissora. Ambos polímeros são biocompatíveis, além da zeína ser biodegradável e apresentar maior interação com sistemas vivos que o PNIPAAm, uma vez que é constituída de aminoácidos. O PNIPAAm apresenta excelente capacidade de formação de fibras e propriedade de termosensibilidade, porém não é biodegradável. Todavia, os grupos amino ($-NH_2$) presentes na zeína podem interagir com os grupos $-NH$ do PNIPAAm e assim obter um material compatível, com melhores propriedades que às dos polímeros puros.

Neste trabalho pretende-se unir as propriedades da zeína e do PNNIPAm para produzir materiais compatíveis através da técnica de eletrofiação. Este trabalho está estruturado em quatro capítulos. O primeiro consiste além desta introdução, da delimitação dos objetivos e justificativa do estudo, bem como o cronograma de fases a serem executadas ao longo de todo trabalho. O segundo capítulo trata da revisão da literatura, no qual são levantados conceitos relevantes ao tema do estudo. Nos terceiro e quarto capítulos são apresentadas as metodologias que serão utilizadas e os resultados que são esperados ao término do trabalho, respectivamente.

1.1 OBJETIVO

1.1.1 Objetivo geral

Obter fibras com potencial de biocompatibilidade a partir da formação das blendas poliméricas zeína/poli(N-isopropilacrilamida)(PNIPAAm) por meio da técnica de eletrofição em solução.

1.1.2 Objetivos específicos

Os objetivos específicos para o desenvolvimento do trabalho são:

- Sintetizar o PNIPAAm a partir do monômero N-Isopropilacrilamida por meio da polimerização radicalar.
- Caracterizar os polímeros, tanto o PNIPAAm quanto a zeína, por meio de: análise térmica, determinação da massa molar viscosimétrica e infravermelho com transformada de Fourier.
- Obter fibras da blenda zeína/PNIPAAm.
- Variar os parâmetros de solução e de processo para analisar sua influência sobre as características das fibras obtidas.
- Determinar a influência da temperatura na estabilidade da fibra de zeína, quando incorporado PNIPAAm.
- Determinar a morfologia das fibras, bem como seu diâmetro médio, por meio de microscopia eletrônica de varredura.
- Determinar o rendimento das fibras em função da variação dos parâmetros de processo e concentração.

1.2 JUSTIFICATIVA

A produção e investigação de biomateriais são de grande interesse para o desenvolvimento de novos tratamentos de saúde e para a melhoria da qualidade de vida. A obtenção de fibras poliméricas para aplicações biomédicas, tais como engenharia de tecido, liberação controlada de fármacos e curativos tem sido alvo de muitos estudos que buscam o desenvolvimento de novos biomateriais. Fibras poliméricas comumente são ideais para aplicações biomédicas, devido a sua grande área de superfície específica, que pode ser aumentada ainda mais através da produção de fibras com diâmetro na escala de micrômetros a nanômetros por métodos especializados, tais como a eletrofiação. A eletrofiação é uma técnica simples e barata que utiliza variações no potencial elétrico aplicado em uma solução para obtenção de nanofibras (geralmente em escala submicrométrica) a partir de uma solução polimérica.

O presente projeto visa a obtenção de fibras poliméricas a partir da mistura de zeína com o PNIPAAm, procurando unir as características destes polímeros.

A zeína é biocompatível, biodegradável, além de ser proveniente de fonte renovável. O PNNIPAm apresenta termossensibilidade, biocompatibilidade, boa processabilidade em eletrofiação, mas não é biodegradável. A combinação entre a zeína e o PNNIPAm, formando uma blenda polimérica, é uma estratégia bastante interessante que pode possibilitar a produção de um biomaterial com melhores propriedades que as dos polímeros puros.

Desta forma, acredita-se que os resultados que serão obtidos a partir do projeto proposto poderão agregar novos conhecimentos à comunidade científica na área de biomateriais.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

2.1 BIOMATERIAIS

Um biomaterial pode ser definido como qualquer material utilizado com função terapêutica para reparação, restauração ou substituição de funções perdidas no corpo humano, seja esse material, natural ou sintético (SMITH e HASHEMI, 2012). O maior desafio presente no desenvolvimento de biomateriais está associado à interação entre os materiais e o tecido vivo, pois o tipo de resposta do organismo em relação ao corpo estranho (biomaterial) inserido, é que determina sua eficiência na aplicação (PEREIRA, VASCONCELOS e ORÉFICE, 1999).

Como as aplicações dos biomateriais são *in vivo*, é imprescindível que estes materiais apresentem determinadas propriedades e características, tais como: ser biocompatível, quimicamente estável, possuir propriedades mecânicas e densidade adequadas à região do corpo a qual o material será utilizado, não ser tóxico e nem cancerígeno, além de ser biofuncional, a fim de desempenhar sua função da melhor forma (MOURA, 2005).

A biocompatibilidade é a propriedade de maior importância para os biomateriais, uma vez que outras propriedades, como a biofuncionalidade, são dependentes desta. Biocompatibilidade pode ser definido como a capacidade do material desempenhar sua função sem provocar qualquer reação adversa no organismo e ao mesmo tempo, o material não sofrer efeitos do ambiente orgânico, tais como: corrosão e degradação (MOURA, 2005; PEREIRA, VASCONCELOS e ORÉFICE, 1999).

Dentre os materiais biocompatíveis, os polímeros compõem uma subclasse com grande potencial de aplicação em organismos vivos, devido à boa interação entre seus grupos funcionais e as células. Alguns destes polímeros, ainda possuem propriedade de biodegradação, fazendo com que o próprio organismo o absorva (MOURA, 2005). Dois polímeros bastante estudados e que apresentam potencial de aplicação biomédico, é o poli(n-isopropilacrilamida) e a zeína, onde o segundo ainda é biodegradável (MACHADO, 2012; CORRADINI, *et al.*, 2014).

2.2 POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA)

O poli(N-isopropilacrilamida), também conhecido como PNIPAAm, foi sintetizado inicialmente por “Rohm & Haas and CIBA Ltd.” (ELLIOTT, 2011, p. 3) no ano de 1956. O PNIPAAm apresenta boa biocompatibilidade, que atrelada a sua termossensibilidade (em torno de 32°C) próxima à temperatura do corpo humano, impulsiona sua aplicação nas diversas áreas da biomedicina e farmacologia (ELLIOTT, 2011; COLI, 2013).

O poli(N-isopropilacrilamida) é derivado das acrilamidas, que são polímeros amorfos e solúveis em solventes polares, sendo sua precursora a N-Isopropilacrilamida (NIPAAm), que é um monômero bifuncional, que polimerizada em cadeia resulta no PNIPAAm (MACHADO, 2012). As estruturas químicas do monômero e da unidade repetitiva do polímero estão representadas na Figura 1.

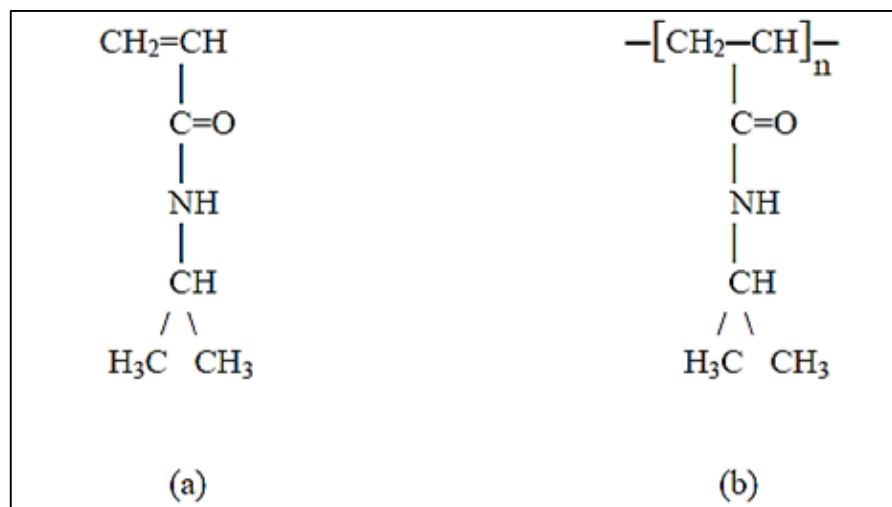


Figura 1 – Estrutura química (a) do NIPAAm e (b) da unidade repetitiva do PNIPAAm
Fonte: Machado (2012, p. 54)

Segundo Schild (1992), a polimerização do PNIPAAm pode ser feita por diferentes métodos. Assim a síntese desse polímero não se limita apenas ao processo apresentado acima, como proposto por Machado (2012). Cada técnica de síntese pode resultar em diferentes características do mesmo polímero, tais como: cadeias simples, micro e macro géis. Esse polímero além de ser polimerizado em cadeia via radical livre, pode ser obtido também por iniciação redox em meio aquoso, polimerização iônica e por radiação (SCHILD, 1992).

A capacidade de inversão do potencial de solubilização do PNIPAAm foi observado em 1967, porém estudos voltados a essa propriedade de alguns polímeros só foram reportados

em 1968. Nos anos seguintes, tentou-se entender os fenômenos termodinâmicos relacionados a essa propriedade, bem como o processo de expansão e retração das cadeias moleculares (ELLIOTT, 2011).

O PNIPAAm exibe uma temperatura crítica denominada temperatura consoluta inferior ou *Lower Critical Solution Temperature* (LCST). Abaixo da LCST, o PNIPAAm apresenta solubilidade em água, apresentando somente uma fase. Enquanto que acima da temperatura crítica é observada a presença de duas fases, devido a segregação polímero-solvente

A Figura 2. mostra um diagrama de fases genérico para uma mistura binária soluto/solvente que apresenta diagrama de fases tipo LCST.

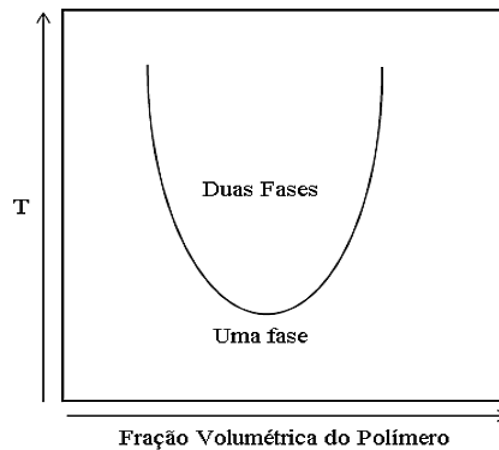


Figura 2 – Diagrama de fases genérico para um sistema do tipo LCST
Fonte: Coli (2013, p. 7)

Uma vez que um diagrama de fases tipo LCST é resultado do balanceamento dos grupos hidrofílicos e hidrofóbicos do soluto, a interação polímero-solvente ou polímero-polímero é governada pela temperatura (MACHADO, 2012). Assim, este sistema é considerado reversível, pois com a remoção do estímulo o polímero volta ao seu estado inicial (MARQUES, 2012).

Em temperaturas inferiores a LCST do polímero o caráter hidrofílico da cadeia polimérica é preponderante, resultando no entumescimento do mesmo. Este fenômeno é decorrente de interações intermoleculares fortes do tipo pontes de hidrogênio, principalmente entre os grupos amida e as moléculas de água (COLI, 2013; ELLIOTT, 2011; MACHADO, 2012; MARQUES, 2012; MOURA, 2005). Segundo Coli (2013) acredita-se que há a ocorrência do ordenamento das moléculas de água ao redor dos grupos isopropil (hidrofóbico), levando a uma maior hidratação das cadeias.

Por outro lado, em temperaturas acima da LCST observa-se o caráter hidrofóbico do polímero, onde há o enfraquecimento das interações de hidrogênio até que ocorra o colapso do mesmo. Nesse processo as interações entre os grupos apolares (isopropil), intra e intermoleculares, regem o sistema, levando à contração das cadeias e por sua vez à liberação das moléculas de água, resultando na separação de fases (COLI, 2013; MACHADO, 2012; MOURA, 2005).

A Figura 3 mostra o comportamento hidrofílico e hidrofóbico de uma cadeia polimérica com a variação da temperatura.

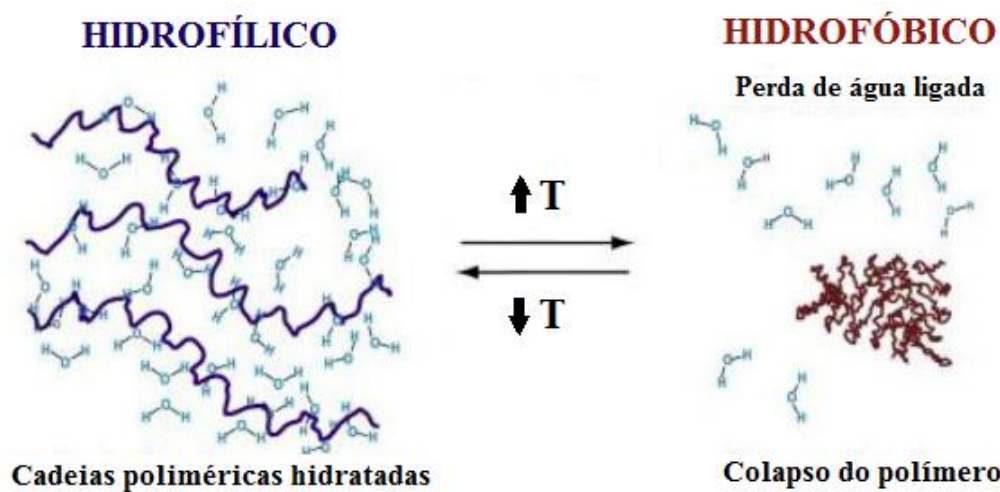


Figura 3 – Ordenamento das cadeias poliméricas em função da mudança do caráter hidrofílico/hidrofóbico, governado pela variação de temperatura.

Fonte: Adaptado de Elliott (2011, p. 7)

Muito embora estudos se voltem ao entendimento do comportamento LCST do PNIPAAm, Coli (2013) afirma que sua origem ainda não foi consolidada. Schild (1992) afirma que a temperatura consoluta inferior do PNIPAAm situa-se na faixa de 30 a 35°C e que esta variação é função da estrutura molecular do polímero. Porém, trabalhos mais recentes reportam a LCST do PNIPAAm em uma faixa mais estreita (32-33°C) e ainda há autores que afirmam ser 32°C, tendo a água como solvente (COLI, 2013; ELLIOTT, 2011; MACHADO, 2012; MARQUES, 2012; MOURA, 2005; WARD e GEORGIU, 2011).

A temperatura consoluta inferior do PNIPAAm é governada pelas interações polímero-polímero e polímero-solvente, em que o aumento da primeira interação aumenta a LCST e o aumento do segundo tipo de interação diminui a LCST. Assim, há a viabilidade do ajuste da temperatura consoluta inferior do PNIPAAm segundo a necessidade de sua aplicação, por meio da inserção de grupos hidrofílicos ou hidrofóbicos, através da

copolimerização (COLI, 2013; MARQUES, 2012). O comportamento termossensível do PNIPAAm, observado em solução aquosa, também é notado em outros solventes, tais como álcoois e dimetil sulfoxido (COLI, 2013).

Algumas propriedades relevantes do PNIPAAm são apresentadas no Quadro 1.

PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICA
Temperatura consoluta inferior (LCST)	≈32°C
Solubilidade	Solvente polar
Temperatura de transição vítrea (Tg)	135°C
Massa molecular	Variada
Estrutura	Amorfa
Temperatura de degradação	410°C

Quadro 1 – Propriedades do PNIPAAm.

Fonte: SCHILD, 1992; SILVA, 2006.

2.2.1 Aplicações

Como é reportado na literatura, as formas de obtenção do PNIPAAm como produto final, para as mais diversas aplicações são variados. É encontrado desde estudos relacionados ao entendimento das cadeias moleculares até aos revestimentos de PNIPAAm, permeando por macro e micro géis, filmes, membranas e fibras (SCHILD, 1992).

Dentre as diversas aplicações, Machado (2012) destaca setores promissores, tais como engenharia de tecidos, processos de separação e purificação de soluções de macromoléculas, dispositivos de liberação controlada de fármacos, imobilização enzimática e biosensores.

Marques (2012) além de corroborar com algumas das aplicações mostradas por Machado (2012), ainda apresenta aplicações em áreas distintas do setor médico e que mesmo assim, possuem grande potencial, tais como purificação de substâncias, recuperação avançada de petróleo e cromatografia.

Estudos desenvolvidos testam a capacidade de entrega de gene, intracelular. O objetivo é buscar a cura de doenças por meio de terapia genética, de modo que o DNA seja entregue nas células defeituosas, com o intuito de repará-las ou substituí-las. Para tanto, trabalhos são desenvolvidos no aperfeiçoamento da capacidade termossensível do polímeros,

para que estes tenham a capacidade de complexar o DNA à temperatura ambiente e posteriormente propiciar a incubação e transfecção (processo de introdução de ácido nucleico na célula) do complexo a 37°C. Nestes estudos são observadas pesquisas de PNIPAAm com demais polímeros, desde a copolimerização até a sua enxertia (WARD e GEORGIU, 2011).

2.3 ZEÍNA

Os grãos de milho contêm vários tipos de proteínas e representam cerca de 10% das massas secas dos grãos. As proteínas do milho são classificadas em quatro grupos de acordo com suas solubilidades: albuminas (solúveis em água), globulinas (solúveis em solução salina), prolaminas (insolúveis em água e solúveis em álcool 70%) e glutelinas (insolúveis em água e álcool) (MAGOSHI e BHATTACHARYA, 2001; SHUKLA e CHERYAN, 2001). As prolaminas são denominadas de zeínas. A maioria das glutelinas é solúvel em álcool somente após a redução das pontes de dissulfeto, e também têm sido classificadas como prolaminas (zeínas) por várias semelhanças de seqüência e composição de aminoácidos. As zeínas representam cerca de 80% das proteínas do milho (LASZTITY, 1996; ANDERSON, 2011).

A zeína é constituída por 17 aminoácidos, sendo cerca de 64% deles com caráter apolar, ou seja, moléculas hidrofóbicas, como a leucina, prolina e fenilalanina. Do percentual hidrofílico (polar), a glutamina é o aminoácido mais considerável (ALMEIDA, 2010; CORRADINI, 2004). No Quadro 2 são apresentados os aminoácidos constituintes da zeína, especificado segundo sua polaridade.

AMINOÁCIDOS APOLARES	AMINOÁCIDOS POLARES
Alanina	Ácido glutâmico
Fenilalanina	Arginina
Glicina	Asparagina
Isoleucina	Cisteína
Leucina	Glutamina
Metionina	Histidina
Prolina	Tirosina
Triptofano	Treonina
Valina	–

Quadro 2 – Aminoácidos constituintes da zeína

Fonte: Baseado em Corradini (2004, p. 21); Shukla e Cheryan (2001, p. 174)

A zeína foi classificada em três diferentes frações com base nas diferenças de solubilidade e massa molar, denominadas como: α , β , γ e δ . A fração α , com massa molar de 21-25 kDa, é obtida em maior quantidade no processo de extração comercial e, portanto, a mais economicamente viável (LAWTON, 2002).

2.3.1 Características e Propriedades

Os grupos funcionais determinam a reatividade química do polímero e conseqüentemente sua solubilidade. Para zeína, os grupos reativos são as amidas, aminas, carboxilas, hidroxilas e fenóis; e por possuir hidrocarbonetos nas cadeias laterais ela é insolúvel em água, porém se solubiliza em solventes binários contendo água com álcoois alifáticos, além de vários solventes orgânicos (CORRADINI, 2004).

Classificada como polímero natural, a zeína apresenta boas propriedades de biodegradabilidade e biocompatibilidade, além de ser substrato de suporte para biomoléculas carregadas, sejam elas virais, genéticas ou farmacológicas (PALIWAL e PALAKURTHI, 2014). Além disso, apresenta boa capacidade de barreira ao oxigênio e ao gás carbônico, e termoplasticidade como propriedades relevantes, as quais impulsionam o uso da zeína no setor de embalagens (TORRES, *et al.*, 2013).

Muito embora diversas propriedades da zeína já tenham sido levantadas, o Quadro 3 aborda algumas de suas propriedades e as mensuram.

PROPRIEDADES	CARACTERÍSTICA
Constante dielétrica (500V, 60 ciclos, 25-90°C)	4,9 – 5,0
Coefficiente de difusão	$3,7 \times 10^{-14} \text{ m}^2/\text{s}$
Temperatura de transição vítrea (Tg)	165°C
Ponto isoelétrico (pH)	6,2
Massa molecular	9,6 – 44 kDa
Estrutura	Amorfa
Temperatura de degradação	320°C

Quadro 3 – Propriedades da zeína

Fonte: Adaptado de Paliwal e Palakurth (2014, p. 110)

A zeína é um polímero amorfo, frágil e como visto no Quadro 3, apresenta Tg de 165°C; assim, acima dessa temperatura passa a exibir viscoelasticidade. Tal propriedade é

interessante ao processamento da zeína para variadas aplicações (ver secção 2.3.2), pois favorece a utilização de equipamentos comumente empregados para polímeros sintéticos. A Tg desse polímero é reduzida com a adição de plastificantes, os quais também conferem flexibilidade ao produto final, como filmes (ANDERSON, 2011; CORRADINI, 2004). “Os plastificantes mais efetivos são aqueles que possuem grupos polares e apolares, tais como: trietil glicol, ácido oleico, dibutil tartarico” (CORRADINI, 2004, p. 23). Por ser um material biológico, a zeína sofre influência da água, devido às moléculas de água permearem as cadeias poliméricas e atuarem como plastificante, de modo que suas propriedades podem ficar sujeitas a alterações decorrentes da umidade (LAWTON, 2002).

2.3.2 Aplicações

Uma das primeiras aplicações da zeína como material plástico vem da possibilidade de termomoldá-la, devido a sua propriedade termoplástica. Contudo, a primeira utilização em escala comercial foi como constituinte de resina para pisos, em substituição ao verniz (CORRADINI, 2004). Com o desenvolvimento de pesquisas, observou-se que as aplicações da zeína são muito amplas, sendo possível citar sua utilização como filmes e embalagens moldadas, empregados como suporte e/ou revestimento de alimentos perecíveis; na formulação de tintas, colas para madeira e para compor cortiça; além de base para goma de mascar (LAWTON, 2002). Ainda é válido ressaltar que a resistência ao ataque microbiano viabiliza diversas aplicações farmacêuticas e alimentícias, além de ser utilizada na liberação controlada (DONG, SUN e WANG, 2004; PALIWAL e PALAKURTHI, 2014).

A liberação controlada de fármacos, utilizando zeína como base do substrato, é favorecida devido ela ser insolúvel em meio fisiológico, visto que possui grande quantidade de grupos hidrofóbicos. Assim, ela pode atuar como intermediário na permeação e absorção de fármacos hidrofóbicos, isso porque os grupos hidrofílicos promovem a interação com as células epiteliais, enquanto que os grupos hidrofóbicos fazem a ligação com o medicamento (CORRADINI, *et al.*, 2014).

A aplicação da zeína como biomaterial é favorecida pela sua biocompatibilidade, devido à similaridade estrutural com os compostos orgânicos presentes na estrutura celular, e por apresentar propriedades mecânicas interessantes, como por exemplo: módulo de elasticidade e rigidez elevada, favoráveis a tecidos rígidos, a exemplo de tecido ósseo e

cartilagenoso. A interação da zeína com outros polímeros pode proporcionar a obtenção de substratos porosos aplicados como suporte ao crescimento de tecido ósseo, de modo que o tempo de biodegradação desse substrato pode ser ajustado com o teor de zeína (CORRADINI *et al.*, 2014), além de viabilizar sua funcionalização com hidroxiapatita, por exemplo (SALERNO *et al.*, 2011).

2.4 BLENIDAS

O desenvolvimento de novos materiais poliméricos pode ser alcançado por meio da combinação de dois ou mais polímeros já conhecidos, formando blendas e dispensando assim o investimento em rotas de síntese. Muitas vezes a mistura de dois ou mais polímeros resulta em materiais com melhores desempenhos, se comparado aos constituintes puros (CORRADINI, 2004).

Blendas poliméricas são obtidas pela mistura física de homopolímeros distintos, de modo que não haja reação química entre as cadeias dos polímeros, podendo ocorrer vínculo entre os polímeros por meio de interações intermoleculares secundárias. Comercialmente, o desenvolvimento de blendas é atrativo, pois une propriedades distintas e em um único material. Contudo, devem-se considerar um parâmetro relevante na obtenção de blendas poliméricas, a miscibilidade (WIEBECK e HARADA, 2005).

A miscibilidade de blendas poliméricas depende das condições de processamento (por exemplo: solvente, temperatura e pressão), interação química entre os constituintes e a proporção dos componentes da mistura. Em nível molecular, também deve ser levado em consideração massa molar, estrutura química e a heterogeneidade molecular dos polímeros (SILVA, 2008; CORRADINI, 2004).

Dependendo do grau de dispersão apresentado pelas fases da mistura polimérica, as blendas podem ser classificadas como miscíveis, parcialmente miscíveis e imiscíveis. Uma blenda imiscível é caracterizada por uma grosseira separação de fases, enquanto que uma blenda miscível se caracteriza por uma íntima mistura a nível molecular, cujo comportamento é convenientemente comparado a sistemas monofásicos. Por sua vez, as blendas parcialmente miscíveis se apresentam nas situações intermediárias (SILVA, 2008, p. 20).

A grande maioria das blendas poliméricas comerciais apresentam heterogeneidade, ou seja, há separação de fases. Geralmente a separação de fases ocorre, pois a maioria dos

polímeros são imiscíveis entre si (WIEBECK e HARADA, 2005; SILVA, 2008). Mesmo a mistura sendo imiscível, a blenda ainda pode ser classificada em compatível e incompatível. Dizer que uma blenda é compatível, mesmo ela sendo imiscível, significa que essa apresenta propriedades superiores as de seus precursores, ou seja, há sinergismo de propriedades. Blendas incompatíveis apresentam resultados abaixo das propriedades dos polímeros puros, devido à fraca adesão interfacial e elevada segregação de fase. Casos em que não se observa manifestação de acréscimo ou de perda de propriedade com a adição de um polímero ao outro, são denominados de aditivismo ou aditividade (SILVA, 2008; CIVIERO, 2006). A Figura 4 representa a propriedade em função da composição da mistura, para as classificações de compatibilidade abordadas anteriormente.

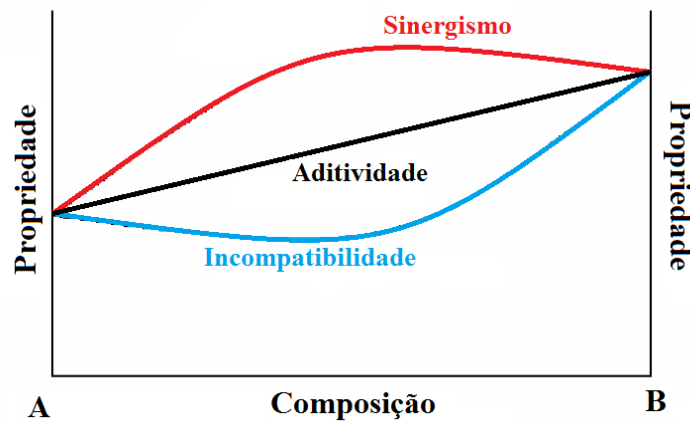


Figura 4 – Classificação de blendas poliméricas quanto à compatibilidade, propriedade em função da composição da mistura.
Fonte: Civiero (2006, p. 6).

Diante de casos de imiscibilidade, há a possibilidade da adição de agente compatibilizante, de modo a aumentar a adesão entre os polímeros, resultando em melhores propriedades. Para isso, os agentes compatibilizantes devem possuir grupos funcionais que promovam a interação entre os dois polímeros, aumentando a adesão interfacial (WIEBECK e HARADA, 2005; SILVA, 2008; BECKER, 2002).

2.5 ELETROFIAÇÃO

Observada pela primeira vez em 1897, a técnica de fiação eletrostática, conhecida como eletrofiação (*electrospinning*), foi estudada inicialmente por Zeleny em 1914. No ano

de 1934, Formhals patenteou a técnica, porém estudos que explicassem o estiramento da gota para formação de um filamento foram realizados somente em 1969, por Taylor. Durante muito tempo essa técnica ficou esquecida, porém com o advento da nanociência e nanotecnologia nos anos 90, houve a retomada de estudos envolvendo essa técnica, e desde então o número de trabalhos nessa área aumentou significativamente (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; ANDRADE, 2012).

A técnica de eletrofiação é o único método eletrostático capaz de produzir fibras poliméricas, a partir de solução, com diâmetro micrométrico/nanométrico e com área superficial bem maior do que as obtidas por meios convencionais (BHARDWAJ e KUNDU, 2010). Muito embora seja norteado por conceitos físicos complexos, o processo de eletrofiação é considerado simples e barato, pois não demanda equipamentos de alta tecnologia e difícil manuseio. São necessários basicamente três componentes para montar um sistema de eletrofiação: fonte de alta voltagem, coletor metálico e um tubo capilar (usualmente é utilizada agulha de pequeno diâmetro), além de uma bomba de infusão para injetar e controlar o fluxo de solução (SALLES, 2013; HAGHI e ZAIKOV, 2011; FRANCO, SILVA e BORGES, 2010). O esquema da montagem de um sistema horizontal de eletrofiação é mostrado na Figura 5.

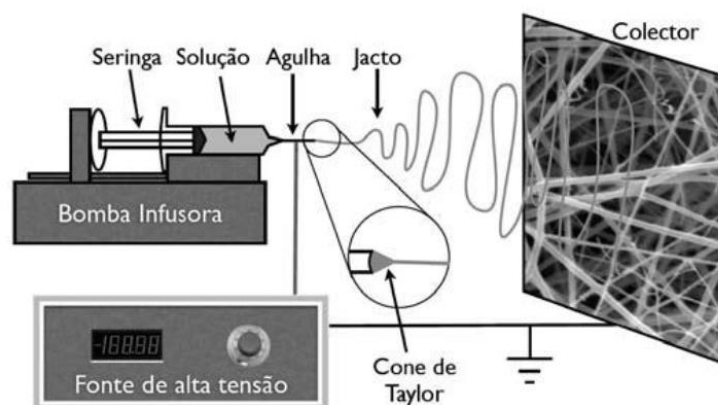


Figura 5 – Representação esquemática da montagem típica da técnica de eletrofiação.

Fonte: Franco *et. al.* (2010) Apud Salles (2013, p. 2).

No arranjo experimental apresentado na Figura 5 (horizontal) a injeção da solução é baseada no controle de volume, o qual é feito pela bomba infusora. Na medida em que é aplicado um determinado potencial elétrico sobre uma gota, com formato semiesférico, há o início do alongamento desta, formando um cone de Taylor (COSTA, 2011; ANDRADE, 2012). A formação do cone de Taylor ocorre quando as forças geradas pelo campo elétrico

são suficientemente grandes e ultrapassam a tensão superficial da gota. Neste momento, ocorre o estiramento rápido e subsequente liberação do jato eletrificado. Durante o estiramento as cadeias poliméricas sofrem fortes forças cisalhantes, que ao serem eletro depositadas solidificam-se rapidamente no coletor, impossibilitando as cadeias retomarem as condições de maior equilíbrio (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; HAGHI e ZAIKOV, 2011; COSTA, *et al.*, 2012; SALLES, 2013).

O jato formado durante a eletrofiação pode ser dividido em quatro regiões, como é mostrado na Figura 6. Embora a formação do cone de Taylor seja fundamental no processo de estiramento, o maior estiramento se dá na zona de transição, em que o diâmetro do jato é reduzido consideravelmente, dando início ao segmento linear. É estimado que na região de transição a taxa de estiramento seja da ordem de 10^2 - 10^3 s⁻¹. Como a solução está submetida à elevada tensão longitudinal, as forças elétricas da superfície provocam instabilidade no jato (durante o segmento linear) e dá origem a região de espelhamento (COSTA, *et al.*, 2012). A região de espelhamento é responsável pela deposição de fibras no coletor, no entanto, como o jato já está instável, essa fase acontece por meio do chicoteamento do jato contra o anteparo de coleta (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

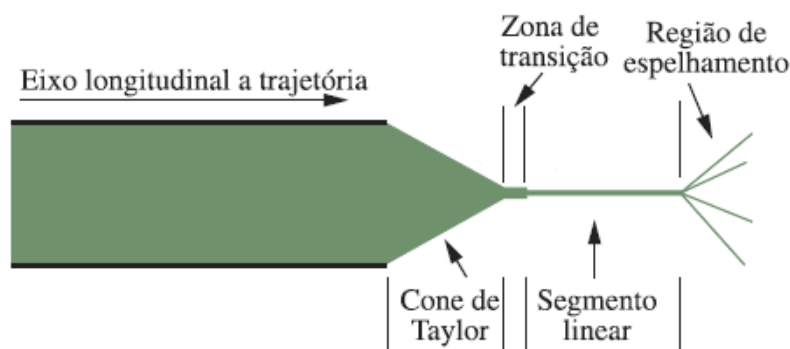


Figura 6 – Regiões do jato no processo de eletrofiação
Fonte: Adaptado de Costa *et al.* (2012, p. 171)

Ramakrishna *et al.* (2005) afirmam que alguns parâmetros devem ser considerados para obtenção de micro e nanofibras, tais como: solvente com pressão de vapor condizente ao tempo de estiramento de fibra e adequado à solubilização do polímero, viscosidade e tensão superficial da solução e distância entre o capilar e coletor segura para que não haja faíscas provocadas pelos eletrodos. Estes fazem parte de algumas classes de parâmetros importantes na eletrofiação em solução, tais como: parâmetros da solução, parâmetros de processo e parâmetros ambientais.

2.5.1 Parâmetros da solução

Tanto o processo de eletrofiação quanto a morfologia das fibras formadas por essa técnica são diretamente influenciados por parâmetros decorrentes da solução e em geral, estes parâmetros se correlacionam. As propriedades da solução que têm mais influência são: condutividade elétrica, massa molar, tensão superficial, viscosidade, concentração (SALLES, 2013; BHARDWAJ e KUNDU, 2010; COSTA, 2011).

A viscosidade, massa molar e concentração estão correlacionadas de modo que a massa molar reflete no comprimento das cadeias poliméricas e a concentração no entrelaçamento delas (necessário para manter a continuidade do jato), que por sua vez repercute em maior viscosidade. Quando a viscosidade se apresenta muito baixa há a formação de micro gotas ao invés de material fibroso. Já soluções mais viscosas propiciam fibras mais uniformes, no entanto com diâmetro maior (SALLES, 2013).

A variação do diâmetro da fibra em função da concentração e por consequência da viscosidade foi estudado por Torres-Giner *et. al.* (2008) cujos resultados corroboram com a afirmativa de Salles (2013) através da eletrofiação de soluções de zeína em diferentes concentrações. Os autores observaram que para concentrações entre 25 e 40% o diâmetro médio das fibras de zeína ficou em torno de 200nm. A redução na concentração diminuiu o diâmetro, mas gerou a formação de contas (do inglês: *beads*), enquanto que concentrações acima de 40% resultaram em um drástico aumento do diâmetro médio das fibras (cerca de 1000nm), devido à elevada viscosidade.

Quanto maior a condutividade elétrica de uma solução, maior será a mobilidade dos íons e dessa forma com a aplicação de um campo elétrico eles tendem a se orientarem mais facilmente, permitindo que ocorra maior estiramento e por consequência, redução do diâmetro das fibras. A condutividade elétrica pode ser ajustada a partir do solvente utilizado ou até mesmo pela adição de sais à solução (COSTA, 2011).

2.5.2 Parâmetros do processo

A tensão aplicada, taxa de infusão e a distância de trabalho são parâmetros controláveis do processo, os quais também influenciam na morfologia das fibras. Além disso,

seus ajustes são de extrema importância quando se busca determinado diâmetro e/ou morfologia (COSTA, 2011; SALLES, 2013).

O aumento da tensão implica no aumento do campo elétrico e que por sua vez aumenta as forças repulsivas do jato eletrificado, aumentando o alongamento deste e reduzindo o diâmetro das fibras. É válido salientar que com o aumento da tensão o solvente tende a evaporar com mais facilidade e a probabilidade de gerar defeitos é maior. Os defeitos podem ser gerados pelo grande volume de solução, ou seja, quando a taxa de injeção é alta. Embora os estudos acerca da taxa de injeção sejam reduzidos, de forma geral o aumento da vazão tende a aumentar o diâmetro das fibras e achatá-las, em formato de fita, pois há mais solução disponível durante o processo e o solvente não evapora completamente antes de ocorrer a deposição no coletor (SALLES, 2013).

É importante que o solvente seja evaporado no percurso entre a saída do capilar e a chegada ao coletor, assim, a distância entre ambos deve ser no mínimo suficiente para que isso aconteça. Em distâncias pequenas, a geometria das fibras tende a se achatarem na forma de fitas e ao passo que a distância é aumentada as fibras tomam formatos mais arredondados (BHARDWAJ e KUNDU, 2010).

2.5.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais de maior relevância são: temperatura, umidade e composição do ar. Tais parâmetros impactam diretamente na morfologia das nanofibras, além de influenciar de forma direta nos parâmetros anteriores, uma vez que em geral a temperatura por exemplo, altera a viscosidade da solução de forma inversamente proporcional (COSTA, *et al.*, 2012; SALLES, 2013).

Salles (2013) afirma que se a viscosidade diminuir em decorrência do aumento de temperatura, a taxa de estiramento aumentará e por consequência o diâmetro da fibra será menor. A autora afirma que com o aumento da umidade aparecem poros superficiais na fibra e em níveis ainda maiores de umidade ocorre o coalescimento delas.

Nezarati, Eifert e Cosgriff-Hernandez (2013), estudaram a influência da umidade na morfologia das fibras de alguns polímeros, entre eles o poli(etileno glicol) (PEG) e a policaprolactona (PCL). Os autores observaram que fibras de PEG obtidas em umidade relativa (UR) inferior a 50% estavam quebradas, enquanto que com 50% de UR elas eram

uniformes e contínuas. Todavia, ao aumentar ainda mais a UR as fibras voltaram a se quebrar, além de se mostrarem com diâmetros maiores, até que acima de 75% não foram observadas mais fibras. A morfologia das fibras de PCL à UR inferior a 50% teve o mesmo comportamento do PEG, porém acima de 50% as fibras continham poros superficiais de modo que quanto maior a umidade, mais acentuada a quantidade de poros.

2.5.4 Aplicações

Devido à simplicidade e versatilidade da técnica, as aplicações são as mais variadas, de modo que se pode empregá-la a todos os setores que demandem de fibras em escala micro e nanométrica, podendo ser a fibra como produto final ou até mesmo como precursora para um processo secundário (COSTA, *et al.*, 2012). Nanofibras obtidas por eletrofiação são amplamente empregadas como substrato para engenharia de tecido, cicatrização de ferimentos, filtros, liberação controlada de fármacos, imobilização de enzimas, implantes de enxerto vascular, para biotecnologias, sensores, vestuário de defesa e proteção, área ambiental e entre muitas outras aplicações que envolvem nanotecnologia (BHARDWAJ e KUNDU, 2010; SALLES, 2013; ANDRADE, 2012).

Visto a gama de aplicações, a quantidade de materiais que podem ser processados por este método também é muito vasta. São encontrados trabalhos que se utilizam da eletrofiação para obtenção de nanocompósitos, em que vários deles têm como foco a inserção de nanotubos de carbono, de forma alinhada na matriz. Também são reportadas pesquisas de novos materiais formados por blendas poliméricas e neste caso também se faz uso de blendas imiscíveis para obter fases dispersas em uma matriz de interesse (COSTA, *et al.*, 2012).

Estudos mostram a eficiência da obtenção de nanofibras de zeína com nanopartículas de hidroxiapatita incorporada na solução (ZANG, *et al.*, 2014). Este estudo visou obter, e avaliar as nanofibras obtidas como resultado, sendo concluído, a partir dos resultados, que as fibras apresentaram eficácia como substrato de crescimento celular, contribuindo como suporte para investigações em engenharia de tecido ósseo.

3 MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 MATERIAIS

Os materiais utilizados para o desenvolvimento deste trabalho foram: Zeína (proteína do milho), N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e tetrametilenodiamina (TEMED) fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. O clorofórmio pela Alphatec, persulfato de sódio pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda e o N,N-dimetilformamida (DMF) pela Neon Comercial Ltda.

3.2 METODOLOGIA

3.2.1 Síntese do PNIPAAm

A síntese do PNIPAAm foi realizada na razão molar 1,0:0,05:0,025 de NIPAAm, persulfato de sódio e TEMED, respectivamente. Primeiramente foi realizada a dissolução de 1,07 g de persulfato de sódio e 10,18g de NIPAAm em 300 ml de água destilada, sob agitação magnética, seguida de desoxigenação por fluxo contínuo de N₂ durante 30 minutos. Posteriormente, foi adicionado 0,34 ml de TEMED e a reação ocorreu sob agitação magnética durante 6 horas, a temperatura ambiente e atmosfera de nitrogênio. O PNIPAAm obtido foi purificado através da precipitação em água a 60 °C. O polímero purificado foi seco em estufa à 70 °C por 24 horas e macerado.

3.2.2 Caracterização dos polímeros

Os polímeros, zeína e PNIPAAm, utilizados nos experimentos foram caracterizados por espectrofotômetro de infravermelho, análise termogravimétrica (TGA) e calorimetria

exploratória diferencial (DSC). Para o PNIPAAm sintetizado foi determinado também sua massa molar viscosimétrica.

3.2.2.1 Massa molar viscosimétrica

A determinação da massa molar viscosimétrica foi realizada por viscosimetria de soluções diluídas, utilizando-se um viscosímetro Ubbelohde. A solução inicial foi preparada com 0,25 g. de PNIPAAm, na concentração de 10 g/L utilizando água como solvente. As medidas de viscosidade foram feitas pela relação do tempo que a solução polimérica leva para escoar pelo capilar do viscosímetro Ubbelohde com a concentração da solução, tomando como padrão o tempo de escoamento do solvente puro.

Ao término da medida do escoamento da solução, em triplicata, a solução foi diluída e o experimento repetido por quatro vezes, com a adição de 5, 5, 10 e 10 ml de água em cada diluição, respectivamente. O experimento ocorreu com banho na temperatura de 25°C.

3.2.2.2 Caracterização por Infravermelho (FT-IR)

Primeiramente foram obtidas pastilhas de KBr com as amostras, sendo que tanto as amostras quando o KBr foram previamente secos em estufa por 24 horas. O pastilhamento das amostras foi feito com 2% de amostra sob ação de 5 toneladas. As análises foram feitas em espectrofotômetro de infravermelho com transformada de Fourier (FT-IR) no equipamento Spectrum Two – Perkinelmer, no intervalo de 4000 a 1000 cm^{-1} .

3.2.2.3 Análise térmica

As amostras dos polímeros foram caracterizadas termicamente por DSC e TGA, utilizando-se os equipamentos TGA-51 e DSC 60, respectivamente ambos da marca Shimadzu. Para as análises por DSC, aproximadamente 3 mg da amostra na forma de pó, foi

submetida ao aquecimento a partir de 17 °C até 200 °C em porta amostra de alumínio sob taxa de aquecimento de 4 °C/min. Os experimentos foram realizados sob atmosfera de nitrogênio com taxa de 10 ml/min.

Para a análise em TGA, a massa da amostra em pó foi de cerca de 6 mg, com taxa de aquecimento de 10 °C/min de 25 a 800 °C. Os experimentos foram realizados em atmosfera de nitrogênio, com fluxo de gás de 10 ml/min.

3.2.3 Obtenção das fibras

Soluções de zeína e de PNIPAAm foram preparadas separadamente, utilizando como solvente uma mistura de clorofórmio/DMF 0,6/0,4 (m/m), por meio de agitação magnética a temperatura de 25 °C. Blendas de zeína/PNIPAAm foram preparadas através da mistura destas soluções, por meio de agitação magnética durante 40 minutos.

O processo de obtenção das fibras foi realizado em aparelho de eletrofiação horizontal, conforme Figura 7.

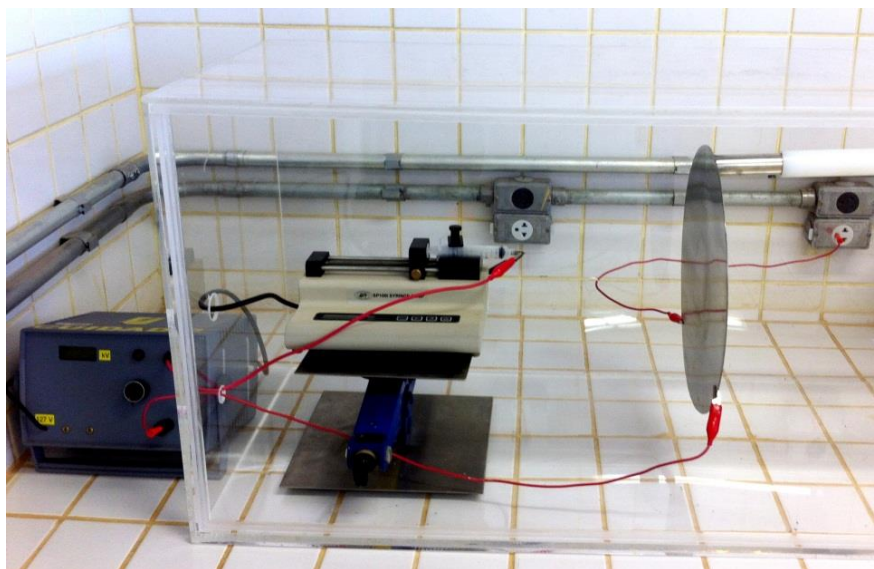


Figura 7 – Aparelho de eletrofiação instalado na UTFPR, campus Londrina.

Foram colocadas quatro lamínulas em diferentes regiões do coletor, a fim de analisar o rendimento do processo, sendo que as lamínulas foram alocadas a 7 centímetros da extremidade na horizontal e a 6 centímetro da extremidade na vertical, conforme Figura 8.

Os ensaios foram realizados durante 30 minutos, com temperatura de $(26 \pm 1) ^\circ\text{C}$ e $(35 \pm 2) \%$ de umidade relativa (U.R.) na área de eletrofição

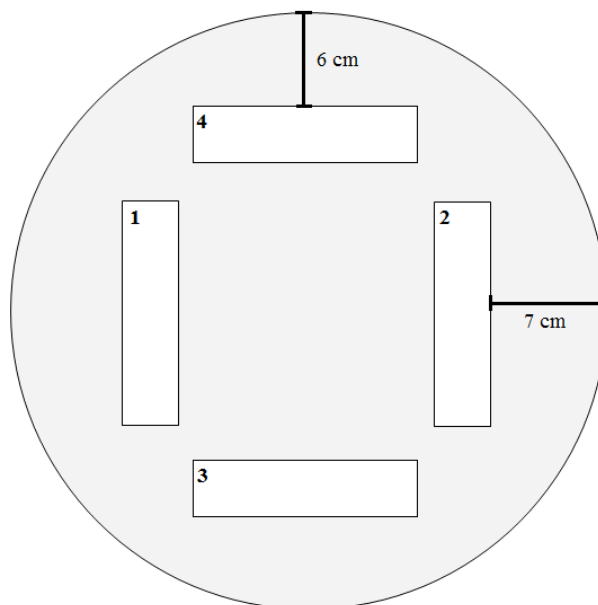


Figura 8 – Esquema da posição das lamínulas no coletor de amostra.

3.2.3.1 Variação da proporção de PNIPAAm

Inicialmente, foram feitos testes de concentração de solução de zeína para formação de fibras, uma vez que este polímero biodegradável foi base do estudo. Nestes testes, foram preparadas soluções de zeína nas concentrações 10, 20, 25, 30 e 38 % (m/m), utilizando uma mistura etanol/água 0,7/0,3 (m/m) como solvente, e eletrofiadas de acordo com os parâmetros utilizados na literatura (NEO, *et al.*, 2012).

Na sequência, foram preparadas soluções, conforme citado no item 3.2.3, nas concentrações 30/0, 27/3, 24/6, 21/9 e 18/12 % (m/m) (zeína/PNIPAAm), e eletrofiadas a distância de 15 cm, com fluxo de 1,5 ml/h e tensão de 22 kV.

3.2.3.2 Variáveis de processo e concentração

Os parâmetros considerados como variáveis de processo foram: tensão aplicada, distância de trabalho (distância entre a ponta do capilar e o coletor) e velocidade do fluxo (taxa de injeção). A concentração da solução polimérica (zeína/PNIPAAm) em clorofórmio/DMF 0,6/0,4 (m/m) também foi considerada como variável. Soluções da blenda polimérica foram preparadas com soluto na razão 90/10 % (m/m) (zeína/PNIPAAm), a qual corresponde a (27/3) % para solução com concentração de 30% (m/m).

O diâmetro das fibras e a quantidade destas depositadas sob o coletor foram monitoradas como respostas.

Os experimentos para análise do efeito das variáveis sob as respostas foram feitos segundo planejamento fracionado 2^{4-1} , utilizando limites inferiores, superiores e médios, como mostrado no Quadro 4, sendo que o ponto médio foi feito em triplicata.

VARIÁVEIS	NÍVEIS		
	Inferior	Ponto médio	Superior
Concentração (m/m)	24	27	30
Tensão (kV)	12	21	30
Distância de trabalho (cm)	15	22.5	30
Velocidade do fluxo (mL/h)	1	2	3

Quadro 4 – Dados para planejamento fracionado 2^{4-1} no estudo das variáveis.

3.2.4 Caracterização das fibras

As amostras obtidas na incorporação do PNIPAAm foram analisadas termicamente utilizando o mesmo procedimento abordado no item 3.2.2.2., tanto para análise em DSC quanto em TGA.

As imagens preliminares das amostras obtidas foram feitas por microscópio óptico (MO) Carl Zeiss de luz refletida, sob incidência de luz polarizada e ação de filtro. Foram

capturadas imagens de diversas regiões da amostra, de modo que proporcionasse a melhor representatividade dos resultados.

As melhores fibras obtidas, ou seja, nas condições que proporcionaram melhores resultados em microscopia ótica, foram caracterizadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV). As caracterizações da morfologia das amostras por MEV foram obtidas em microscópio FEI modelo Quanta 200, com potência do feixe de elétrons de 20 kV à temperatura constante de 21 °C. Como o material não apresenta características condutivas, o mesmo foi recoberto com uma fina camada de ouro. O diâmetro das fibras foi medido utilizando o *software* Size Meter 1.1, a partir das imagens obtidas em MEV.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Na Figura 9 é mostrado foto do PNIPAAm, na forma granular, após secagem e maceração. O rendimento do processo de síntese foi de 93,8%.



Figura 9 – PNIPAAm obtido após secagem e maceração.
Fonte: Autor.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DOS POLÍMEROS

4.1.1 Massa Molar Viscosimétrica

A Tabela 1 mostra os valores do tempo de escoamento para o solvente puro (água) e para as soluções de PNIPAAm em água, em diferentes concentrações. Com base nos dados e nos conceitos de viscosimetria de soluções diluídas (CANEVAROLO JR., 2006), foi gerado o gráfico de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração, mostrado na Figura 10.

Tabela 1 – Tempo de escoamento da solução, no viscosímetro Ubbelohde, para diferentes concentrações.

Concentração da solução (g/ml)	Tempo (s)		
	t ₁	t ₂	t ₃
0,0100	254	254	255
0,0067	184	183	182
0,0050	152	152	152
0,0033	125	126	126
0,0017	103	103	103
Água	83	83	83

Fonte: Autor.

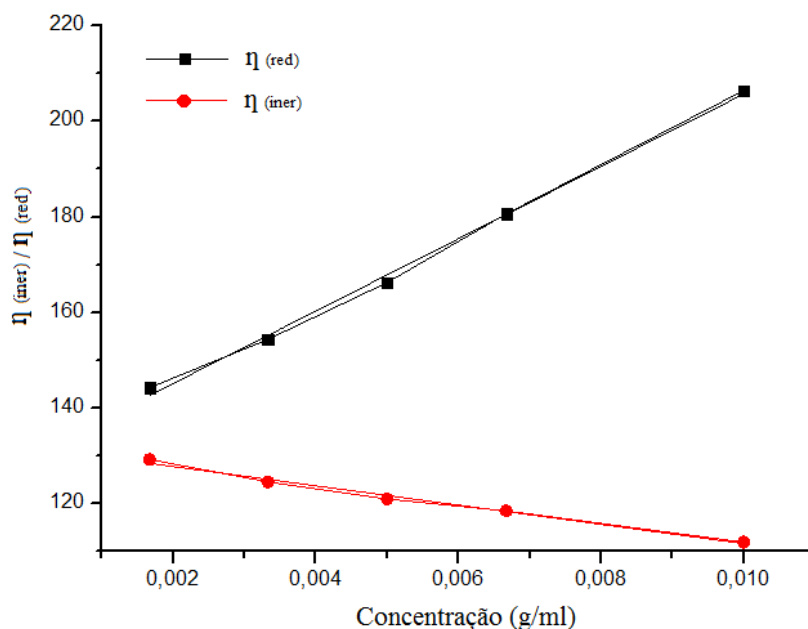


Figura 10 – Curva de viscosidade reduzida e inerente em função da concentração.
Fonte: Autor.

Na Figura 10, extrapolando as retas de viscosidade inerente (η_{iner}) e viscosidade reduzida (η_{red}) para concentração tendendo a zero, tem-se a viscosidade intrínseca da solução de PNIPAAm, que é de 130,4. Assim, a massa molar viscosimétrica pode ser determinada pela equação de Mark-Houwink, conforme Equação (1).

$$[\eta] = K (\bar{M}_v)^a \quad (1)$$

Onde: $[\eta]$ é a viscosidade intrínseca

\bar{M}_V é a massa molar viscosimétrica

a e K são constantes dependentes do polímero, do solvente e da temperatura

Assumindo as constantes $a = 0,97$ e $K = 2,26 \times 10^{-4}$ ml/g (MARQUES, *et al.*, 2010), a massa molar viscosimétrica do PNIPAAm obtida foi de $6,7 \times 10^5$ g/mol.

4.1.2 Caracterização por Infravermelho (FT-IR)

Na Figura 11 é apresentado o espectro de infravermelho, em transmitância, para zeína em pó.

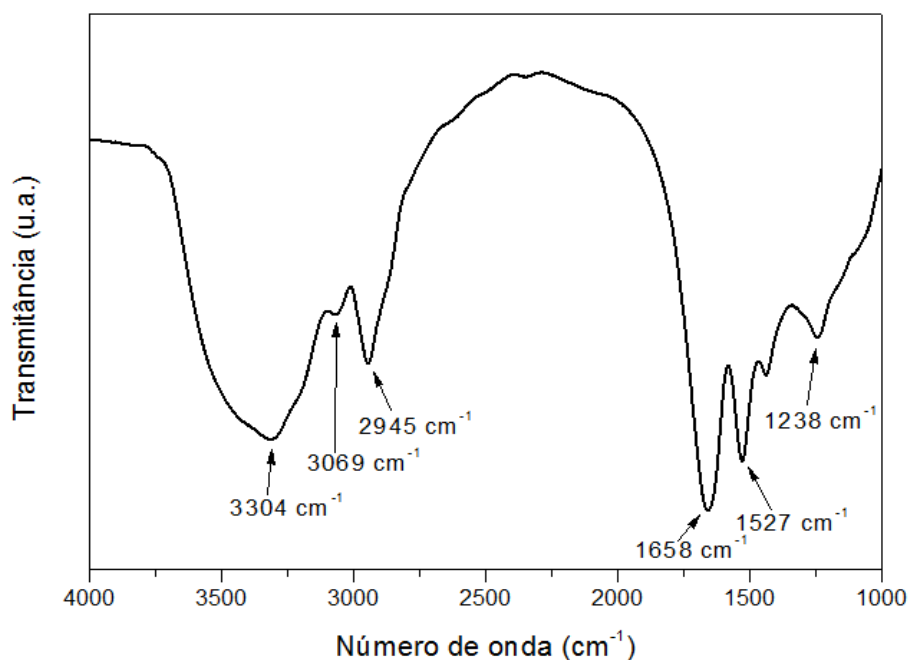


Figura 11 – Espectrofotômetro de infravermelho para zeína em pó.
Fonte: Autor.

As principais bandas, assinaladas na Figura 11, são responsáveis por caracterizar proteínas, onde a faixa compreendida entre 3500 a 2800 cm^{-1} é relativa ao estiramento das ligações nitrogênio-hidrogênio e oxigênio-hidrogênio, também denominada de amida A. Já o estiramento da carbonila do grupo amida (amida I) é observado em 1658 cm^{-1} . A banda de 1527 cm^{-1} é referente a deformação angular da ligação nitrogênio-hidrogênio (amida II) e em

1238 cm^{-1} é referente à vibrações de deformação axial na ligação carbono-nitrogênio (SILVERSTEIN, 1974; MAGOSHI, 1992).

A Figura 12 mostra o espectro de infravermelho, em transmitância, para o poli(N-isopropilacrilamida) sintetizado.

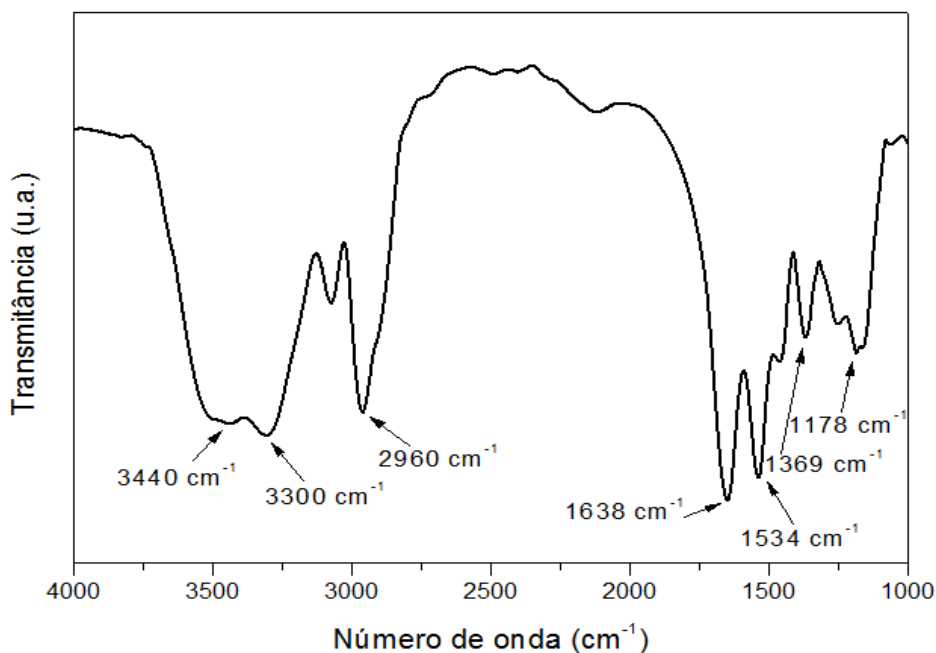


Figura 12 – Espectrofotômetro de infravermelho para o PNIPAAm sintetizado.
Fonte: Autor.

As bandas assinaladas na Figura 12 são relativos a estrutura do PNIPAAm. A banda entre 3440 e 3300 cm^{-1} compreende a região de estiramento da ligação O-H, que não compõe a estrutura do polímero, porém pode haver resíduos do meio de síntese (aquoso) retido entre as cadeias. A banda de 2960 cm^{-1} é referente a vibração de estiramento de hidrocarbonetos alifáticos (CH_3 e CH_2), enquanto que a de 1638 cm^{-1} corresponde ao estiramento de grupos carbonila (amida I). A banda em torno de 1534 cm^{-1} está relacionada ao estiramento simétrico da ligação nitrogênio-hidrogênio. As bandas em 1369 cm^{-1} e 1178 cm^{-1} correspondem a deformação do plano de isopropilas e do grupo CH_3 , respectivamente (RIBEIRO, 2012).

As duas bandas que caracterizam o monômero NIPAAm são em 1620 cm^{-1} e 1325 cm^{-1} referente a vibração de deformação axial da ligação dupla carbono-carbono e banda característica de grupos vinílicos, respectivamente, onde após a polimerização estas não devem mais ser observadas (RIBEIRO, 2012). Comparando as bandas apresentadas nas Figura 12 com as duas bandas que caracterizam o monômero NIPAAm, observa-se que o polímero obtido não apresenta resíduos de monômero, devido à ausência de grupos vinílicos e

de bandas relativas ao estiramento de duplas ligações no espectro de infravermelho do PNIPAAm.

Confrontando as Figuras 11 e 12, nota-se similaridade entre diversas bandas e grupos funcionais, onde pode ser apontado a amida I e o estiramento da ligação nitrogênio-hidrogênio, o que pode indicar boa interação entre os polímeros.

4.1.3 Análise Térmica

As análises de Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC) e Termogravimétrica (TGA) possibilitaram a determinação da temperatura de transição vítrea e da temperatura de degradação térmica, respectivamente, da zeína e do PNIPAAm.

4.1.3.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC para zeína e para o PNIPAAm são apresentadas na Figura 13. A faixa de temperatura apresentada na Figura 13 compreende apenas a Tg dos polímeros, uma vez que a sensibilidade do experimento não proporcionou a determinação da LCST do PNIPAAm e nem possíveis picos relativos a evaporação de água.

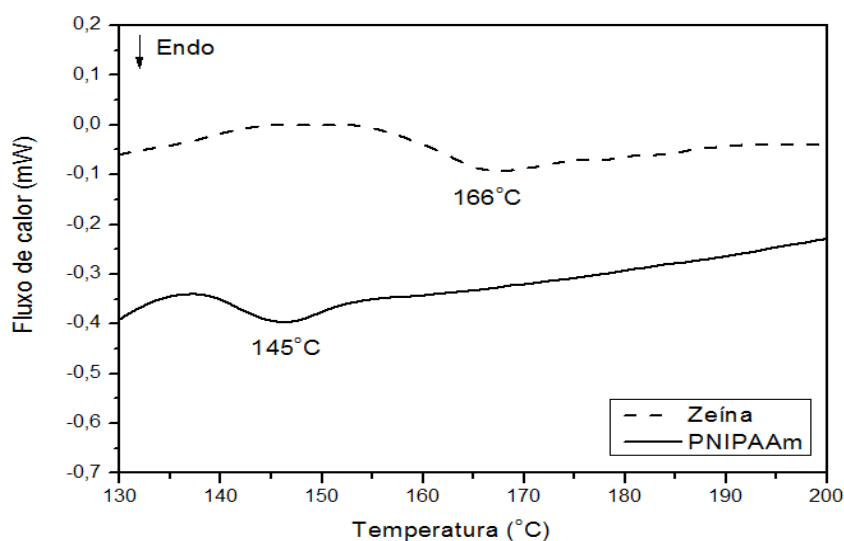
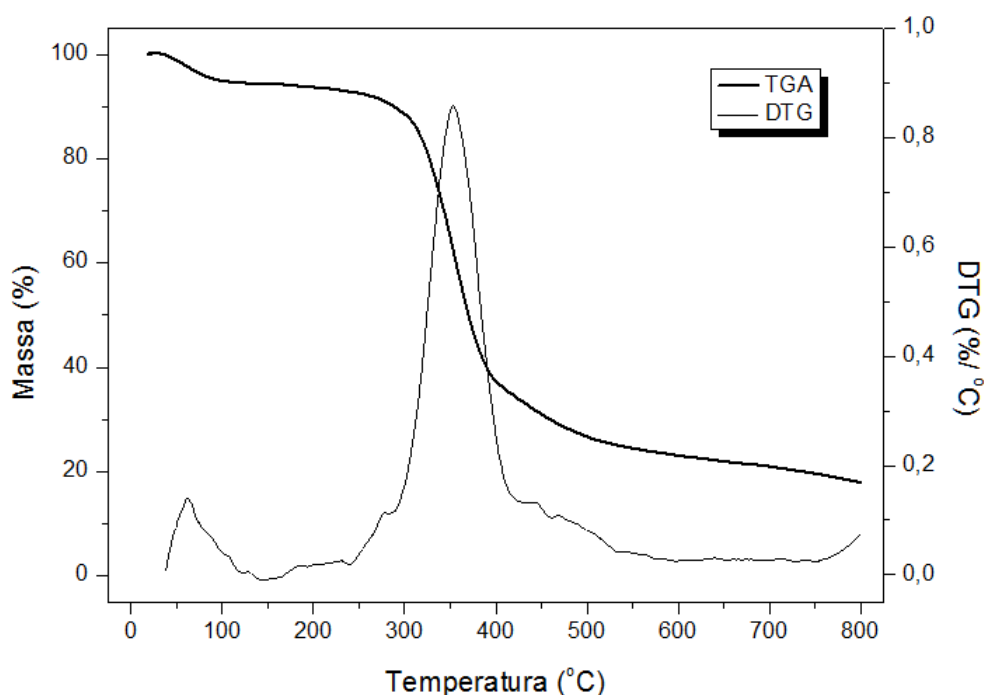


Figura 13 – Curva DSC obtida para Zeína em pó e PNIPAAm na forma granular, sob atmosfera de N₂. Fonte: Autor.

O pico endotérmico em 166 °C é relativo a temperatura de transição vítrea da proteína e o pico em 145 °C refere-se a transição vítrea (Tg) do PNIPAAm. Isto está em concordância com outros trabalhos (PALIWAL e PALAKURTHI, 2014; CORRADINI, 2004) e temperatura dentro da faixa encontrada na literatura para o PNIPAAm, posto que sua Tg pode variar entre 85 a 145 °C dependendo da massa molar do polímero (SILVA, 2006; RIBEIRO, 2012).

4.1.3.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 14 apresenta as curvas TGA e DTG obtidas para amostra de zeína.

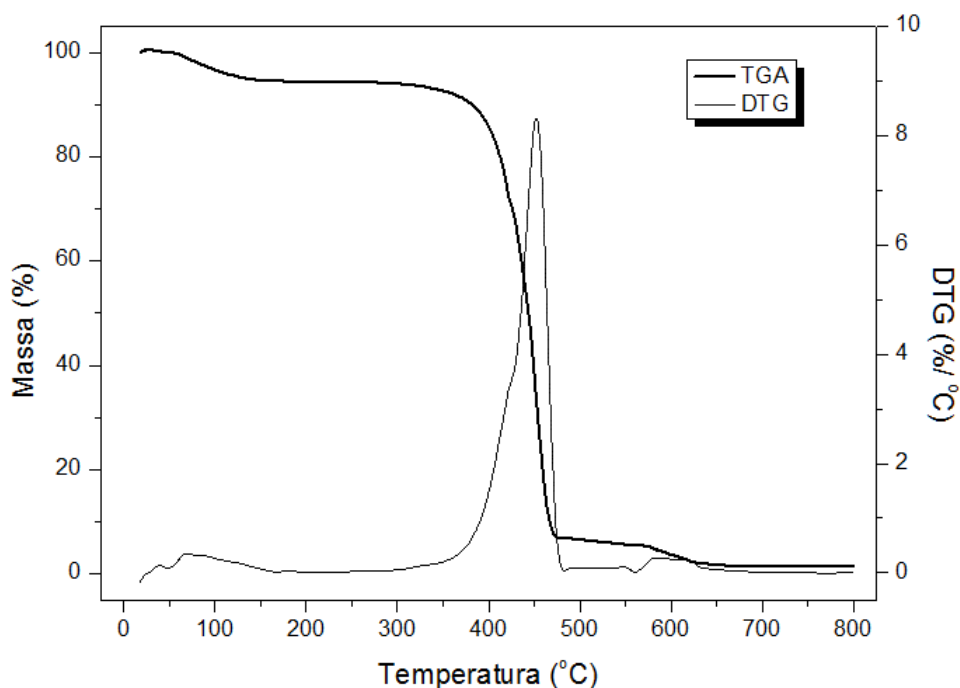


**Figura 14 - Curvas TGA e DTG obtidas para Zeína em pó, sob atmosfera de N₂.
Fonte: Autor.**

A perda de massa acentuada até 120 °C, com pico em torno de 65 °C, como é mostrado na Figura 14, refere-se a evaporação de água. O início do processo de degradação da zeína ocorre com a possível liberação de ácidos graxos em torno de 200 °C, seguido de sua decomposição que se inicia em 280 °C, com degradação mais expressiva até 400 °C, conforme é retratado na literatura (PALIWAL e PALAKURTHI, 2014; CORRADINI, 2004; TORRES-GINER, LAGARON e GIMENEZ, 2008).

Na primeira etapa (até 120 °C) ocorreu a perda de 5% da massa inicial e na sequência, resultou em 78% de perda decorrente da degradação térmica, totalizando 83% de perda de massa.

As curvas TGA e DTG para PNIPAAm são apresentadas na Figura 15, onde observa-se 6% de perda de massa até 120 °C, possivelmente decorrente da presença de água no material. A decomposição térmica mais significativa ocorre entre 375 e 480 °C, sendo o pico do evento térmico em 450 °C. Desta forma, o PNIPAAm obtido em síntese é mais estável termicamente quando comparado ao estudo de Silva (2006), devido à diferença de estado físico do polímero. A variação da temperatura de degradação pode ocorrer em função de vários fatores (como por exemplo: massa molar, estado físico e copolimerização). Contudo, os valores obtidos podem ser considerados condizentes com a literatura (SILVA, 2006; RIBEIRO, 2012).



**Figura 15 – Curvas TGA e DTG obtidas para PNIPAAm na forma granular, sob atmosfera de N₂.
Fonte: Autor.**

4.2 OBTENÇÃO DAS FIBRAS

4.2.1 Variação da proporção de PNIPAAm

Os estudos preliminares da concentração da solução são apresentados por meio das imagens de microscopia ótica obtidas das amostras eletrofiadas, conforme Figura 16.

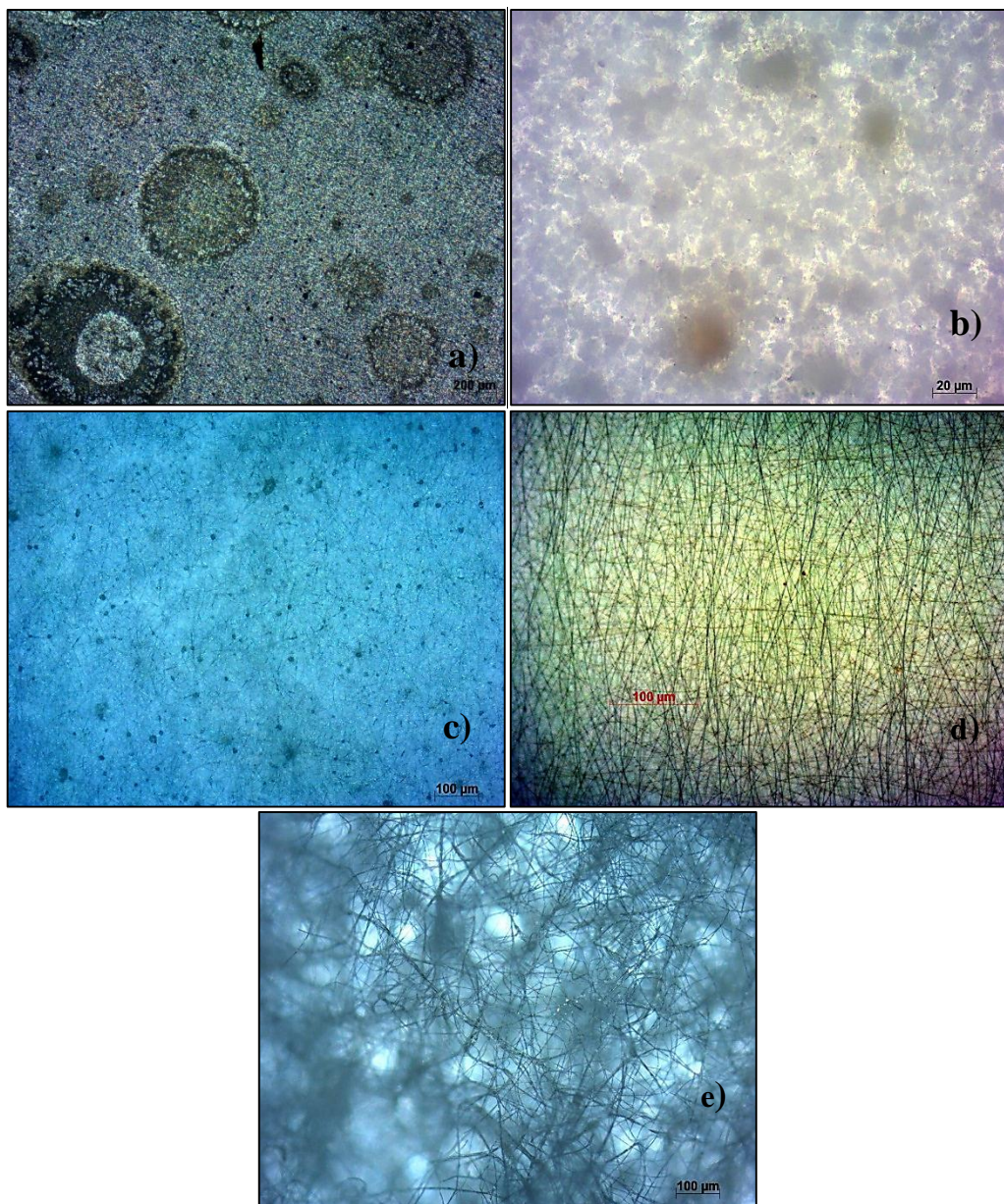


Figura 16 – Microscopia ótica das soluções de zeína em etanol/água, eletrofiadas a 16 kV, com fluxo de 1 ml/h e 13cm de distância nas concentrações: a) 10% b) 20% c) 25% d) 30% e) 38%.

Para as amostras em que a concentração de zeína na solução foi inferior a 25%, observou-se deposição de gotas durante o experimento, não evidenciando a formação de fibras nessa condição, como pode ser visto na Figura 16 a) e 16 b). Para soluções com 25% de zeína, nas condições de processo adotadas, nota-se a presença de fibras, entretanto são fibras curtas, em pequena quantidade e dispersas em meio a gotas (Figura 16 c)).

A formação de fibras se deu de forma mais significativa para solução com 30% de zeína (Figura 16 d)), de modo que nesta concentração além da fiação ter sido mais estável, houve maior homogeneidade e alinhamento das fibras.

Embora o aumento da concentração para 38% mostrou favorável à formação de fibra, observou-se o desalinhamento das fibras, tornando-se um emaranhado de fibras, como é observada na Figura 16 e). Desta forma, o aumento da concentração foi benéfico até o limite considerado ideal, de 30% (m/m), para as condições adotadas. Esta concentração da solução foi fixadas para incorporação do PNIPAAm.

A incorporação de PNIPAAm na solução com etanol/água não propiciou a formação de fibra como se esperava, onde foram constatadas grande deposição de gotas independente dos parâmetros utilizados, como mostra a Figura 17.

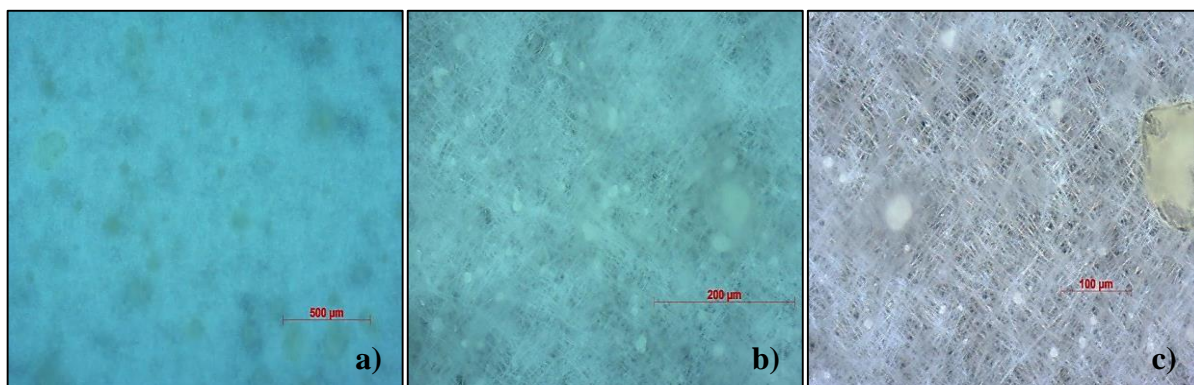


Figura 17 – Imagens de MO das fibras de solução de zeína/PNIPAAm (27/3 % m/m) em etanol/água, eletrofiadas com fluxo, distância e tensão de: a) 1ml/h, 13 cm e 22 kV; b) 1 ml/h, 15 cm e 20 kV; c) 1 ml/h, 16cm e 18 kV

Assim sendo, a partir de testes de solubilidade, o solvente foi alterado para mistura clorofórmio/DMF, conforme item 3.2.3, e as imagens das amostras obtidas para variação do PNIPAAm são mostradas na Figura 18.

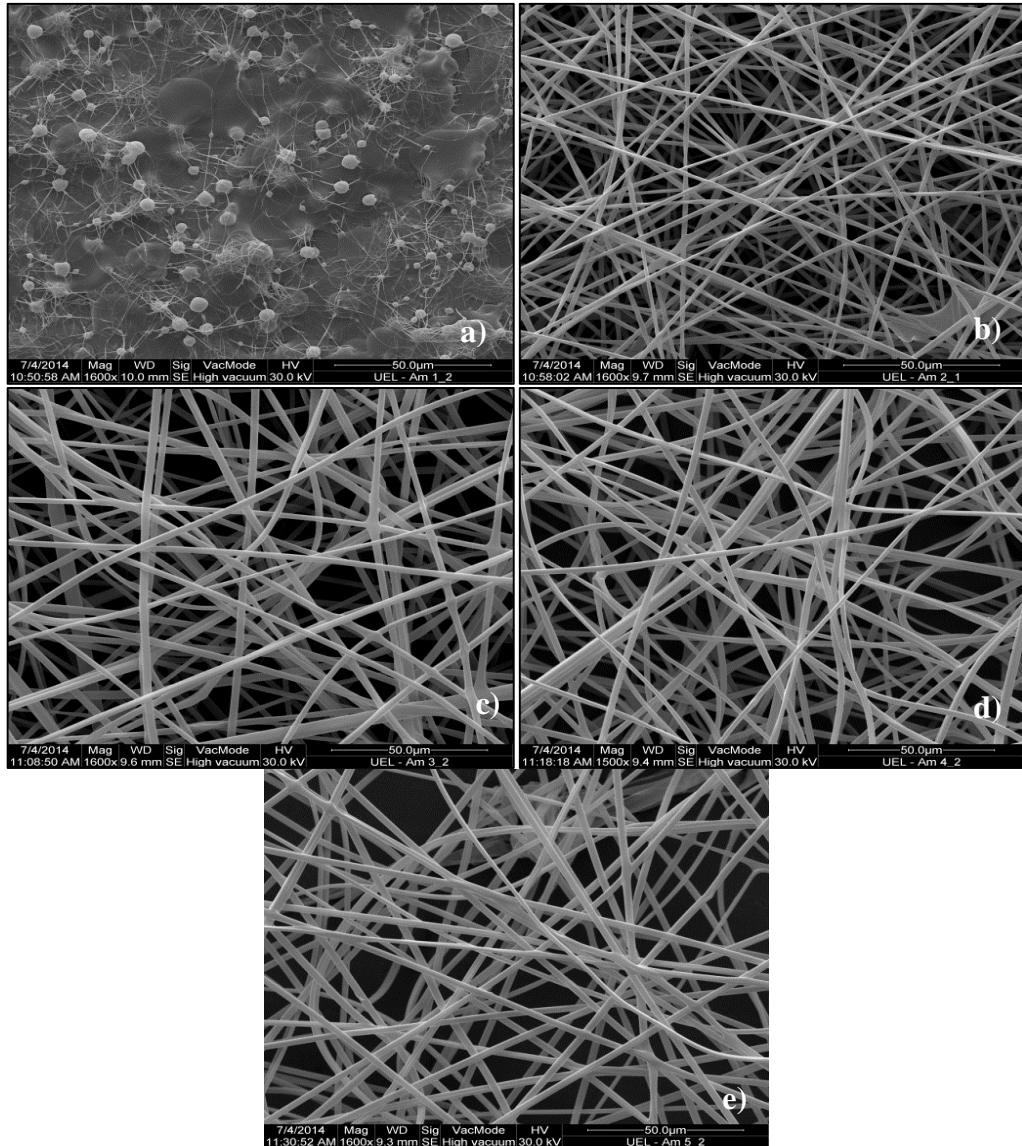


Figura 18 – Microscopia eletrônica de varredura da eletrofiação das soluções em clorofórmio/DMF, nas concentrações (zeína/PNIPAAm) (m/m) a) 30/0% b) 27/3% c) 24/6% d) 21/9% e) 18/12%.

A eletrofiação da zeína em solução clorofórmio/DMF resultou na grande deposição de gotas no coletor, sem sucesso na formação de fibras (Figura 18 a)). A incorporação de PNIPAAm na matriz de zeína eliminou a presença de gotas e propiciou a formação da grande quantidade de fibras, como é mostrado nas Figuras 18 b), c), d) e e). A variação no percentual de PNIPAAm provocou diferença expressiva no diâmetro de fibra, onde o menor diâmetro e desvio padrão obtido foi $(1,545 \pm 0,232) \mu\text{m}$ para composição 27/3% zeína/PNIPAAm (m/m) e o maior diâmetro e desvio padrão foi de $(2,677 \pm 0,410) \mu\text{m}$ para composição 18/12%. Contudo, as composições intermediárias não apresentaram linearidade no aumento no diâmetro, apenas na variação do diâmetro de fibra, onde quanto maior a porcentagem de PNIPAAm mais variada a espessura das fibras.

4.2.1.1 Calorimetria Exploratória Diferencial (DSC)

As curvas DSC para as diferentes composições de fibra zeína/PNIPAAm são apresentadas na Figura 19.

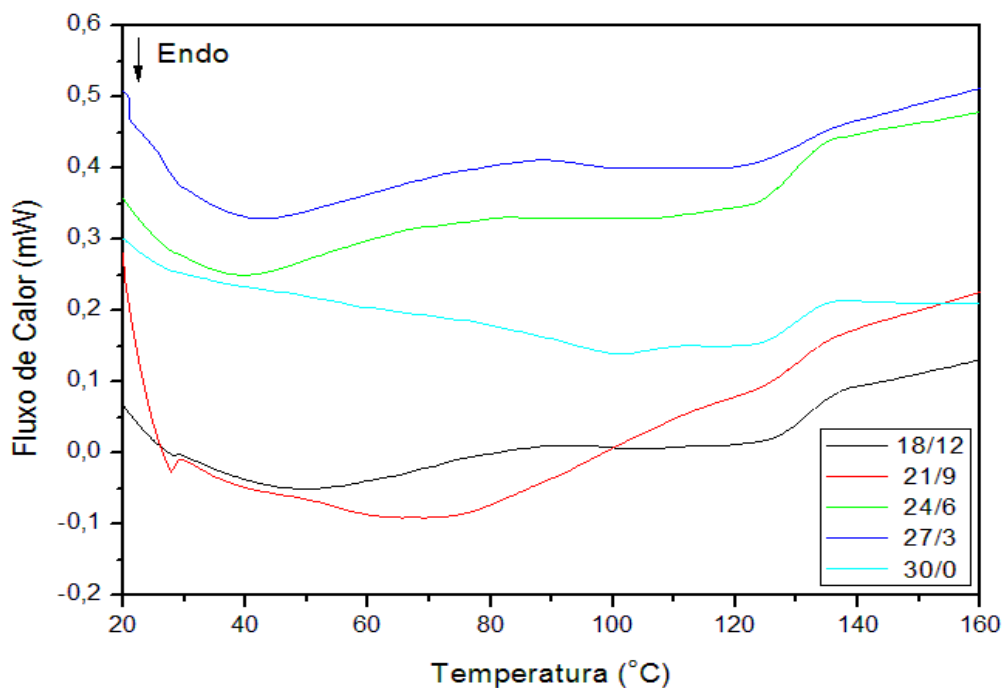


Figura 19 – Curvas DSC das fibras obtidas, para diferentes composições (Zeína/PNIPAAm), sob atmosfera de nitrogênio.

Em todas as composições das fibras é observado variação endotérmica por volta de 130 °C (Figura 19), relativo a temperatura de transição vítrea (T_g) das blendas. Os dados de T_g são apresentados na Tabela 2.

Tabela 2 – Temperatura de transição vítrea (T_g) versus composição da fibra

Composição (zeína/PNIPAAm)	Temperatura de transição vítrea (°C)
18/12	132,0
21/9	130,2
24/6	129,6
27/3	130,9
30/0	129,5

Como visto na Figura 19 e na Tabela 2, as curvas de DSC das fibras apresentam apenas um pico endotérmico referente a temperatura de transição vítrea dos polímeros, apontando interação entre os polímeros. Para mistura na forma de fibras, observa-se também redução na Tg quando comparado a Tg dos polímeros puros na forma de pó (zeína) e grânulos (PNIPAAm).

Na análise DSC das fibras (Figura 19), observa-se que para as composições 24/6 e 27/3 (zeína/PNIPAAm) há presença de pico endotérmico em 40 °C. Acredita-se que este pico seja referente a LCST do PNIPAAm, pois segundo a literatura (COLI, 2013; MARQUES, 2012), a LCST do PNIPAAm pode sofrer variação em função da interação que ocorre entre dois polímeros.

4.2.1.2 Análise Termogravimétrica (TGA)

A Figura 20 mostra as curvas TGA para as diferentes composições das amostras de fibras de zeína/PNIPAAm.

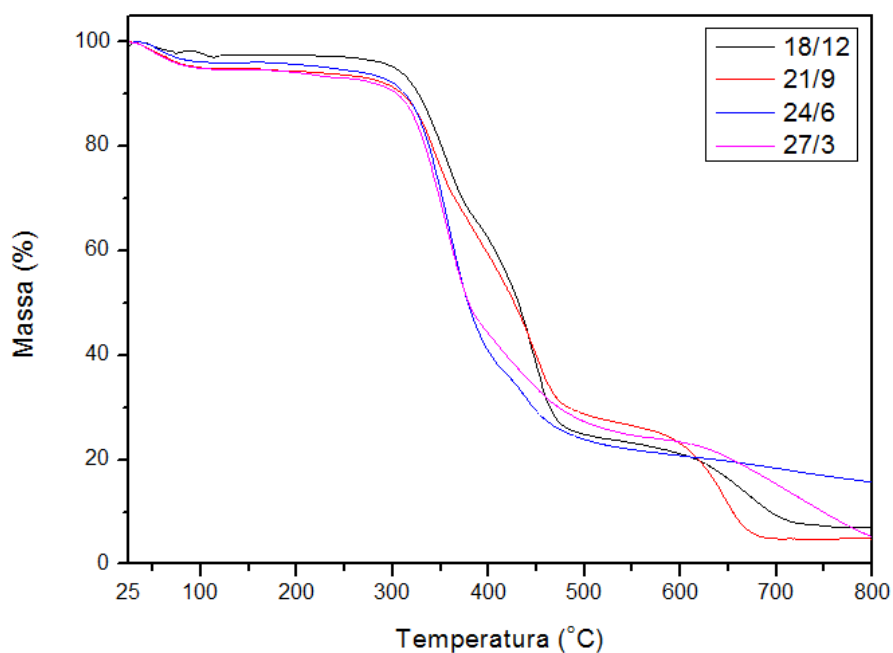


Figura 20 – Curva TGA das fibras obtidas, para diferentes composições (Zeína/PNIPAAm), sob atmosfera de nitrogênio.

A primeira etapa de perda de massa para as amostras que continham PNIPAAm ocorreu até 120 °C, onde em média foram perdidos 5% da massa, relativa a evaporação de água (PALIWAL e PALAKURTHI, 2014; RIBEIRO, 2012). A temperatura de início da decomposição térmica (T_{onset}) das fibras é apresentado na Tabela 3.

Tabela 3 – Temperatura de início de decomposição térmica (T_{onset}) versus composição da solução

Composição (zeína/PNIPAAm)	T_{onset} (°C)
18/12	303,0
21/9	300,5
24/6	301,8
27/3	300,9

Em temperaturas acima da T_{onset} , (Tabela3) a perda de massa passa a ser acentuada, com degradação significativa até 480 °C. Neste estágio houve perda de massa de 75, 73, 70 e 69 % para as composições 24/6, 18/12, 27/3 e 21/9 (zeína/PNIPAAm), respectivamente, o que indica ser a faixa de temperatura de maior degradação.

Como o início da degradação ocorre em temperatura muito próxima para as amostras 18/12, 21/9, 24/6 e 27/3, entende-se que a estabilidade térmica das fibras não apresenta variação significativa em função do percentual de PNIPAAm. Contudo, se comparado com a temperatura de início de degradação da zeína (Figura 14), a incorporação de PNIPAAm resultou em acréscimo de ao menos 20 °C na estabilidade térmica do polímero.

É válido salientar que a amostra com composição 30/0 (zeína/PNIPAAm) apresentou grande volume de gotas, como é visto na Figura 18 a), o que impossibilitou a análise TGA na forma de fibra.

Com base nos resultados apresentados, a composição 27/3 foi adotada como referência para o estudo das variáveis de processo e da concentração da solução, pois as características e propriedades térmicas das blendas não apresentaram grandes variações em função da composição e devido à menor quantidade de polímero sintético (PNIPAAm) presente nesta composição.

4.2.2 Variáveis de processo e concentração

Os experimentos gerados pelo planejamento fracionário 2^{4-1} , com base nos dados apresentados no Quadro 4 para preparo das soluções e eletrofiação, são mostrados na Tabela 4. O experimento E9 é referente ao ponto médio, portanto, os dados deste experimento foram repetidos outras duas vezes, para gerar a triplicata.

Tabela 4 – Experimentos versus parâmetros gerados por planejamento fracionário 2^{4-1} .

EXPERIMENTO	Concentração (m/m)	Distância (cm)	Fluxo (ml/h)	Tensão (kV)
E1	24	15	1	12
E2	24	30	1	30
E3	24	15	3	12
E4	24	30	3	30
E5	30	15	1	30
E6	30	30	1	12
E7	30	15	3	12
E8	30	30	3	30
E9 – E10 – E11	27	22,5	2	21

As imagens de MEV das fibras obtidas nos experimentos mostrados na Tabela 4 são apresentadas na Figura 21.

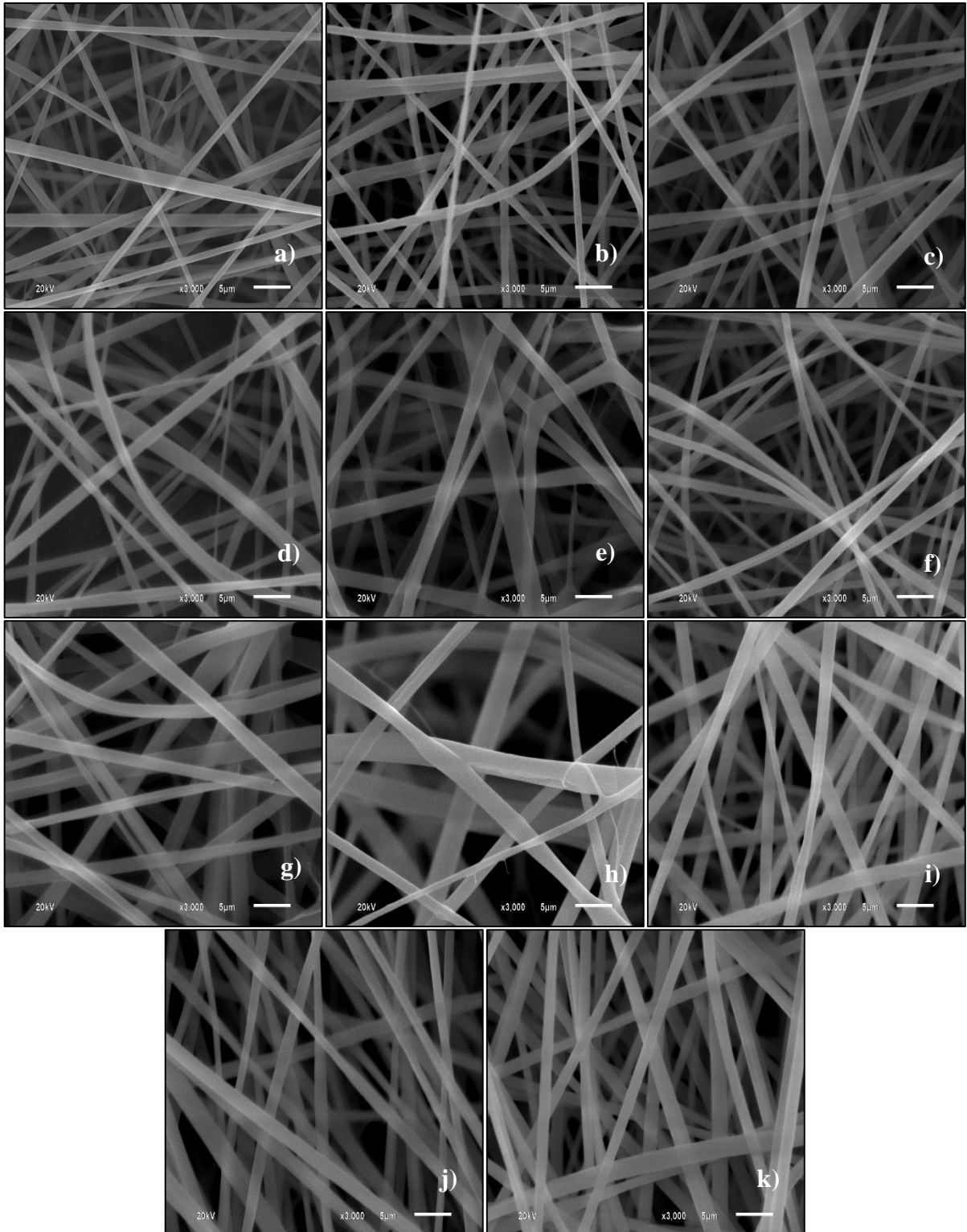


Figura 21 – Microscopia eletrônica de varredura das fibras obtidas na eletrofiação dos experimentos a) E1 b) E2 c) E3 d) E4 e) E5 f) E6 g) E7 h) E8 i) E9 j) E10 e k) E11.

Considerando a morfologia das fibras como análise inicial, observa-se o entrelaçamento das fibras, sem alinhamento e/ou direcionamento específico. Contudo, nas Figuras 21 i), j) e

k), referentes a triplicata do ponto médio, nota-se maior alinhamento umas em relação as outras, quando comparado as demais imagens, além de aparentar maior volume de deposição.

Apesar da Figura 21 mostrar o resultado obtido em cada experimento do planejamento fracionado, são respostas qualitativas. Assim, o diâmetro das fibras e o volume de deposição (rendimento) são apresentados abaixo, de forma quantitativa.

4.2.2.1 Diâmetro de fibra

De forma quantitativa, o diâmetro médio e o desvio padrão das fibras variam de acordo com os parâmetros adotados tanto para solução quanto para o processo. Além disso, observa-se uma pequena variação do ponto médio (feito em triplicada E9, E10 e E11), apontando que mesmo não variando os parâmetros do processo o valor do diâmetro da fibra não se mostra constante. Os diâmetros de fibras obtidos a partir da combinação resultante da Tabela 4 são apresentados na Tabela 5.

Tabela 5 – Diâmetro médio das fibras obtidas nos experimentos de E1 a E11.

Experimento	Diâmetro da fibra (μm)
E1	$0,700 \pm 0,081$
E2	$0,880 \pm 0,079$
E3	$1,062 \pm 0,106$
E4	$0,933 \pm 0,067$
E5	$1,288 \pm 0,162$
E6	$1,297 \pm 0,098$
E7	$1,462 \pm 0,132$
E8	$1,496 \pm 0,170$
E9	$1,225 \pm 0,165$
E10	$1,294 \pm 0,235$
E11	$1,334 \pm 0,116$

A partir dos dados gerados na Tabela 5, o planejamento fracionado como ferramenta de combinação de parâmetros nos experimentos possibilitou a determinação da influência de cada parâmetro sobre as respostas (o diâmetro das fibras e o rendimento de deposição). A

contribuição da concentração, distância, fluxo e tensão na variação do diâmetro de fibra foi de 72,39 %, 0,49 %, 14,25% e 1.50 %, respectivamente. Dessa forma, foi possível assumir que a distância e a tensão são fatores que apresentam pouca significância no controle do diâmetro de fibras, para este estudo.

Não considerando as variáveis distância e tensão do planejamento fracionário 2^{4-1} , que foram considerados inertes na resposta, foi possível reduzir a análise para planejamento fatorial 2^2 , com duplicada de todos os experimentos, exceto o ponto central que continuou em triplicata. A Figura 22 apresenta a superfície de resposta gerada para o planejamento fatorial 2^2 do diâmetro de fibra em função do fluxo e da concentração.

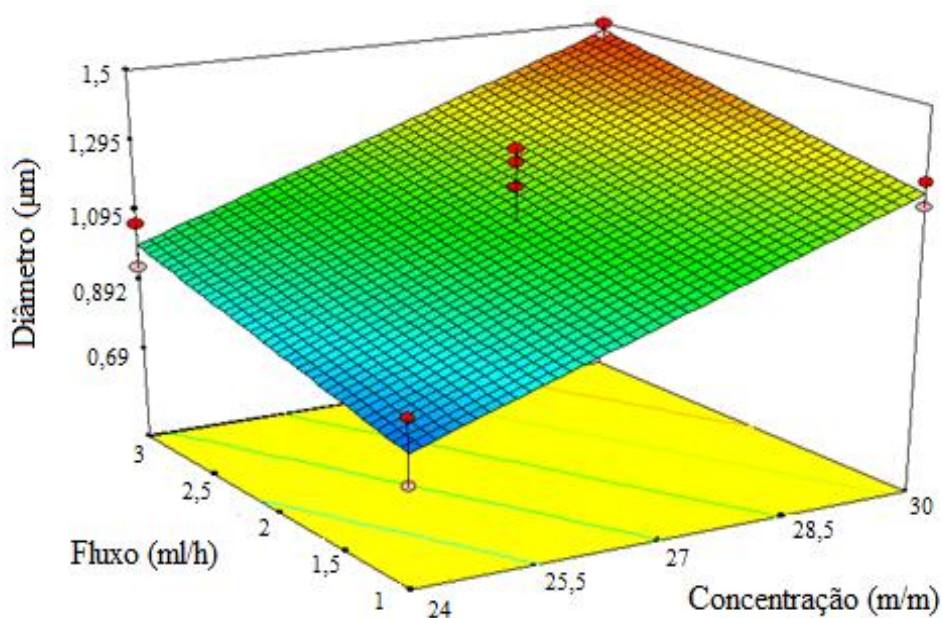


Figura 22 - Gráfico de superfície do diâmetro de fibra em função do fluxo e da concentração.

Na Figura 22 é possível observar que a redução do diâmetro de fibra é diretamente proporcional a diminuição da concentração da solução e o fluxo durante o processo de eletrofiação. De forma oposta, o aumento da concentração combinado com o maior fluxo também se mostra diretamente proporcional ao aumento no diâmetro das fibras, de modo que a proporcionalidade se mantém independente do aumento ou redução dos parâmetros. Muito embora, a concentração impacte de forma mais expressiva sobre os resultados.

Com a redução do fluxo as cadeias poliméricas tendem a sofrer maior estiramento devido a quantidade reduzida de solução que é liberada pelo capilar, além de durante o espaço percorrido entre o capilar e o coletor ocorrer a completa evaporação do solvente, fazendo com

que o diâmetro das fibras sejam reduzidos e as fibras ficam mais propensas a assumir formato circular (SALLES, 2013), como pode ser visto na Figura 21 b).

A redução na concentração da solução faz com que haja menor entrelaçamento das cadeias poliméricas quando estiradas pela ação de forças elétricas, desse modo, há maior direcionamento das cadeias durante a fase de estiramento e deposição das fibras, resultando em menor diâmetro de fibra (SALLES, 2013; TORRES-GINER, LAGARON e GIMENEZ, 2008).

O diâmetro de fibra pode ser modelado matematicamente vinculando o fluxo e a concentração. A Equação (2) apresenta o modelamento gerado pelo *software* Design Expert.

$$\text{Diâmetro } (\mu\text{m}) = 1,13 + 0,11 F + 0,24 C \quad (2)$$

Onde: F é o fluxo;

C é a concentração.

A superfície de resposta na região investigada é uma função linear para o diâmetro. Muito embora a Figura 22 demonstre o resultado da combinação da concentração e do fluxo, a influência dos parâmetros separadamente é mais expressiva, onde a concentração é responsável por 72,39% e o fluxo por 14,25% do domínio sobre o diâmetro de fibra. Assim, o modelamento matemático proposto pela Equação (2) considera os parâmetros preponderantes para prever matematicamente o diâmetro de fibra.

4.2.2.2 Rendimento do processo

A influência dos parâmetros sobre o rendimento de deposição de fibra dita o quão relevante cada parâmetro é para o processo. A contribuição da concentração, distância, fluxo e tensão foi de 14,98%, 19,63%, 4,78% e 1,39%, respectivamente. Devido à pouca influência da tensão, quando comparado aos demais parâmetros, a tensão foi desconsiderada e o planejamento fracionado 2^{4-1} passou a ser analisado como planejamento fatorial 2^3 .

O rendimento do processo de eletrofiação para cada experimento é apresentado na Tabela 6.

Tabela 6 – Rendimento da técnica de eletrofição para os experimentos de E1 a E11

Experimento	Rendimento (mg/h)
E1	6,0
E2	9,6
E3	3,0
E4	29,2
E5	8,4
E6	2,2
E7	0,8
E8	8,8
E9	12,2
E10	12,6
E11	16,4

As superfícies de resposta geradas a partir da Tabela 6, para o rendimento em função da distância e concentração, e para o rendimento em função do fluxo e distância são apresentados nas Figuras 23 e 24, respectivamente.

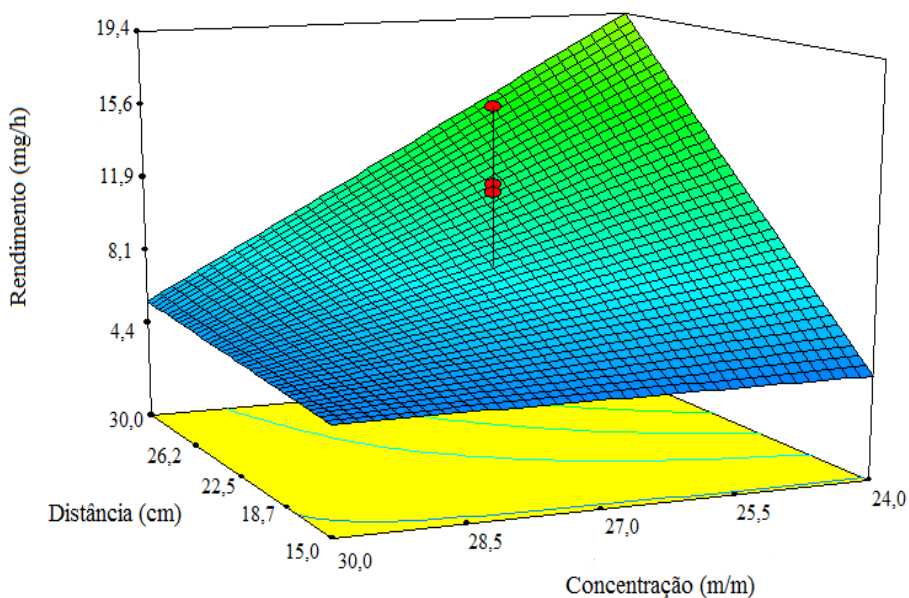


Figura 23 – Gráfico do rendimento do processo de eletrofição em função da concentração e distância.

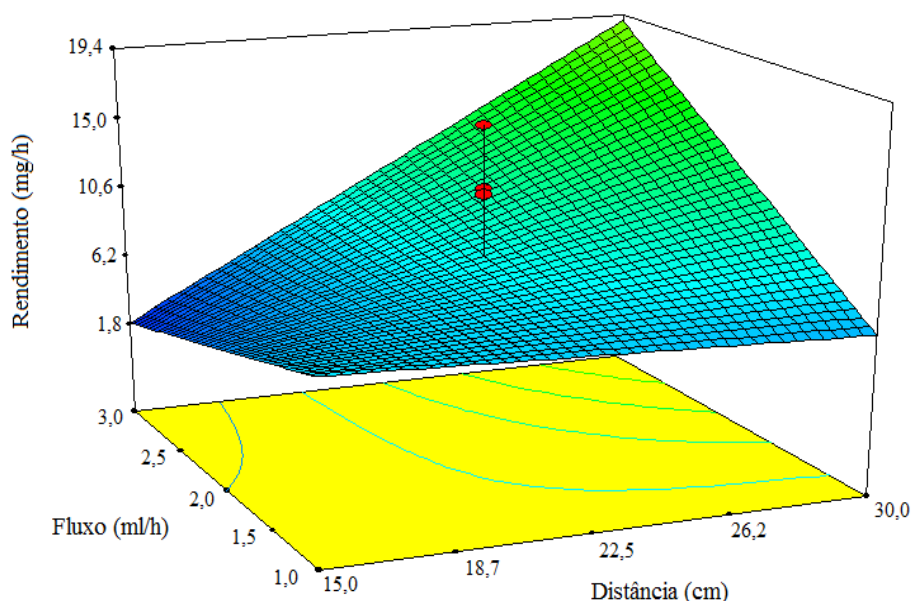


Figura 24– Gráfico do rendimento do processo de eletrofição em função da distância e fluxo.

Nas Figuras 23 e 24, observa-se que com o aumento da distância ocorre aumento no rendimento, pois mesmo havendo chicoteamento de fibras no jato da solução, há menor perda de fibras, para fora do coletor. Em distâncias maiores observou-se menor desalinhamento na região de espalhamento, gerada após o estiramento (ver Figura 6).

Soluções menos concentradas se mostraram mais favoráveis ao aumento do rendimento da eletrofição (Figura 23). A redução da concentração da solução está associada ao menor volume de polímero e por consequência menor emaranhamento de cadeias, propiciando maior estiramento e deposição de fibra (TORRES-GINER, LAGARON e GIMENEZ, 2008).

O aumento do fluxo associada a distâncias maiores, aumenta significativamente o rendimento do processo (Figura 24), devido a maior quantidade de solução disponível para ser estirada e depositada no coletor. Porém, quanto maior a quantidade de solução disponível para ser eletrofiada, menor o estiramento e maior o diâmetro das fibras (SALLES, 2013). Fibras mais espessas são observadas nas Figuras 21 g) e h), que são imagens dos experimentos com maior rendimento, decorrente do maior fluxo de solução.

A combinação da distância e do fluxo é governada majoritariamente pela distância (fator de maior influência), de modo que a redução do fluxo e aumento da distância faz como que aumente o rendimento, pois todo material que é injetado é depositado no coletor, uma vez que com fluxo maior, parte da solução pode ser perdida por gotejamento, pois não há tempo suficiente para o estiramento da solução polimérica, comprometendo a formação de fibras.

O rendimento modelado pelo *software* Design Expert é apresentado na Equação (3), associando a concentração, fluxo e distância, como é mostrado abaixo.

$$\text{Rendimento (mg/h)} = 4,25 + 1,98 D + 0,97 F - 1,72 C + 2,30 DF - 1,75 DC \quad (3)$$

Onde: C é a concentração;

D é a distância;

F é o fluxo.

No modelamento matemático do rendimento, a interação entre as variáveis distância e fluxo apresentam maior influência sobre o processo que as variáveis isoladas, totalizando contribuição de 26,63%. Tal fato também pode ser evidenciado na Figura 24 pela curvatura das linhas de contorno.

5 CONSIDERAÇÕES FINAIS

A formação de fibras de zeína em solução água-etanol ocorreu somente para concentrações acima de 25% de soluto (zeína), uma vez que soluções com concentrações inferiores apresentaram-se muito fluidas e mesmo alterando parâmetros de eletrofiação não foram obtidas fibras. A concentração de 30% foi considerada como sendo ideal para eletrofiação de zeína em solução aquosa de etanol, devido a maior homogeneidade e alinhamento das fibras. A eletrofiação de blendas de solução de zeína com PNIPAAm (27/3 % m/m) em água etanol 0,7/0,3 (m/m) resultou na formação de gotas entre as fibras. A variação da tensão e da distância entre a ponta da agulha e o coletor, não resultou em melhora significativa para eliminação das gotas. Com o uso da mistura clorofórmio/DMF como solvente para zeína/PNIPAAm, foram obtidas fibras de zeína com diferentes teores de PNIPAAm sem a presença de gotas

Os parâmetros analisados na obtenção de fibras da blenda zeína/PNIPAAm por eletrofiação em solução foram concentração, distância, fluxo e tensão, sendo que para as condições experimentais adotadas, os parâmetros de maior influência foram concentração e fluxo no estudo do diâmetro de fibra e concentração, distância e fluxo para o estudo do rendimento de processo.

Na análise do diâmetro de fibra observou-se que com a redução do diâmetro é diretamente proporcional a redução da concentração e do fluxo da solução, sendo que a maior contribuição para redução do diâmetro é decorrente da concentração da solução, com contribuição de 72,39%. O menor diâmetro obtido neste estudo foi de $(0,70 \pm 0,08) \mu\text{m}$, referente aos parâmetros do experimento E1.

Outra resposta aos experimentos foi o rendimento do processo de eletrofiação, onde quando menor a concentração e maior a distância do capilar até o coletor maior foi o rendimento. Assim como, quanto maior o fluxo e a distância também se observou maior rendimento do processo. A maior contribuição dos parâmetros para o rendimento ficou em função da interação entre distância e fluxo, totalizando 26,63 %. A interação entre concentração e distancia também apresentou um valor expressivo de 15,41%. O maior rendimento obtido foi no experimento E4, o qual resultou em rendimento de 29,2 mg/h.

O comportamento térmico das fibras nas diferentes composições zeína/PNIPAAm apresentaram um único pico endotérmico em cada curva, referente a transição vítrea dos polímeros. O que sinaliza boa interação do PNIPAAm com a zeína, na formação de blenda. A

estabilidade térmica das fibras em todas as proporções de PNIPAAm se manteve com pouca variação, sendo que a menor e a maior T_{onset} foram 300,5 e 303,0 °C, respectivamente.

É importante ressaltar que o estudo da influência dos parâmetros de processo e parâmetros da solução, neste caso a concentração, sobre os resultados na obtenção de fibras por eletrofiação é fundamental para prever e controlar os resultados do processo. Desta forma, este trabalho contribui como fundamento para pesquisas focadas na obtenção fibras em escala nanométrica, e até mesmo, como base para dopagem de biomateriais, com diversos princípios ativos.

REFERÊNCIA BIBLIOGRÁFICA

ALMEIDA, C. B. D. **Características estruturais e funcionais de biofilmes produzidos com zeína e óleos vegetais comestíveis**. 2010. 122 f. Tese (Doutorado em Engenharia e Ciência de Alimentos) - Programa de Pós-graduação em Engenharia e Ciência de Alimentos do Instituto de Biociência, Letras e Ciências Exatas, Universidade Estadual Paulista, São José do Rio Preto, 2010.

ANDERSON, T. J. **Extraction of zein from corn co-products**. 2011. 120 f. Thesis (Master of Science) - Iowa State University, Ames, 2011.

ANDRADE, S. B. D. **ELETROFIAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE MEMBRANAS BIOPOLIMÉRICAS A BASE DE QUITOSANA EXTRAÍDAS DOS EXOESQUELETOS DE CRUSTÁCEOS**. 2012. 131 f. Tese (Doutor em Engenharia Mecânica: tecnologia dos materiais) - Programa de pós-graduação em Engenharia Mecânica, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

BECKER, D. **Blendas PP/PU: Estudo do efeito do agente compatibilizante e reciclagem de resíduos de PU**. 2002. 71 f. Dissertação (Mestrado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Pós-graduação em Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2002.

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

CANEVAROLO JR., S. V. **Ciência dos Polímeros: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros**. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

CIVIERO, E. **Preparação e Caracterização de Blendas Poliméricas Recicladas**. 2006. 42 f. Monografia (Graduação em Engenharia de Materiais) - Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2006.

COLI, M. **Síntese e Caracterização de Nanopartículas de Prata em Matrizes de Hidrogéis Eletro-termossensíveis**. 2013. 101f. Dissertação (Mestrado em Ciência em Materiais para Engenharia) - Programa de Pós-graduação em Materiais para Engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2013.

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. 2004. 131 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Interumanidades Ciência e Engenharia de Materiais, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

CORRADINI, E. et al. Recent Advances in Food-Packing, Pharmaceutical and Biomedical Applications of Zein and Zein-Based Materials. **Int. J. Mol. Sci.**, v. 15, 2014.

COSTA, R. G. F. **PREPARAÇÃO E CARACTERIZAÇÃO DE NANOCOMPÓSITOS À BASE DE POLI(ÁLCOOL VINÍLICO) CARREGADOS COM NANOPARTÍCULAS DE PROPRIEDADES BACTERICIDAS VIA ELETROFIAÇÃO**. 2011. 141 f. Tese (Doutorado em Ciências: Físico-Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2011.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte I: Fundamentação teórica. **Polímeros**, v. 22, p. 170-177, 2012.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, v. 22, p. 178-185, 2012.

DONG, J.; SUN, Q.; WANG, J.-Y. Basic study of corn protein, zein, as a biomaterial in tissue engineering, surface morphology and biocompatibility. **Biomaterials**, v. 25, p. 4691-4697, 2004.

ELLIOTT, L. C. C. **SINGLE MOLECULE TRACKING STUDIES OF LOWER CRITICAL SOLUTION TEMPERATURE TRANSITION BEHAVIOR IN POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE)**. 2011. 172f. Dissertation (Doctor of Philosophy in Chemistry) - Graduate College, University of Illinois, Urbana, 2011.

FRANCO, P. Q.; SILVA, J. C.; BORGES, J. P. Produção de fibras de hidroxiapatite por electrofiação. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, p. 57-63, 2010.

HAGHI, A. K.; ZAIKOV, G. **Advances in Nanofibre Research**. United Kingdom: iSmithers, v. 1, 2011.

LASZTITY, R. **The Chemistry of Cereal Proteins**. 2. ed. London: CRC Press, 1996.

LAWTON, J. W. Zein: A History of Processing and Use. **Cereal Chem.**, v. 79, p. 1-18, 2002.

MACHADO, A. C. S. D. V. **Síntese e Caracterização de Oligômeros Termossensíveis com Grupos Terminais Reativos via Polimerização Radicalar Controlada**. 2012. 188f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2012.

MAGOSHI, J.; BHATTACHARYA, M. Properties of injection molded blends of starch modified biodegradable polyesters. **Eur. Polym. J.**, v. 37, p. 515-526, 2001.

MAGOSHI, J.; NAKAMURA, S.; MURAKAMI, K. I. Structure and properties of seed proteins. I. Glass transition and cristalization of zein protein from corn. **J. Appl. Polym. Sci.** , v. 45, n. 11, p. 2043-2048, 1992.

MARQUES, N. D. N. **PARTÍCULAS INTELIGENTES DE POLI(N-ISOPROPILACRILAMIDA), QUITOSANA E POLI(ÁCIDO ACRÍLICO)**: efeito da temperatura e do pH sobre suas propriedades em suspensões aquosas. 2012. 97f. Dissertação (Mestrado em Química) - Programa de Pós-graduação em Química, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.

MARQUES, N. N. et al. EFEITO DA TEMPERATURA DE SÍNTESE SOBRE A MASSA MOLAR DO POLÍMERO TERMOSENSÍVEL POLI (N-ISOPROPILACRILAMIDA). In: Reunião Anual da SBPC, 62, 2010. **Anais.**, Natal-RN, 2010.

MOURA, M. R. D. **Caracterização de matriz polimérica de hidrogel termosensível sintetizada a partir de alginato-Ca²⁺ e poli(N-isopropil acrilamida), do tipo IPN e semi-IPN**. 2005. 120f. Dissertação (Mestrado em Química) - Pós-graduação em Química, Universidade Estadual de Maringá, Maringá, 2005.

NEO, Y. P. et al. Influence of solution and processing parameters towards the fabrication of electrospun zein fibers with sub-micron diameter. **Journal of Food Engineering**, v. 119, p. 645-651, 2012.

NEZARATI, R. M.; EIFERT, M. B.; COSGRIFF-HERNANDEZ, E. Effects of Humidity and Solution Viscosity on Electrospun Fiber Morphology. **Tissue Engineering Part C: Methods**, v. 19, p. 810-819, 2013.

PALIWAL, R.; PALAKURTHI, S. Zein in controlled drug delivery and tissue engineering. **Journal of Controlled Release**, n. 189, p. 108-122, 2014.

PEREIRA, A. P. V.; VASCONCELOS, W. L.; ORÉFICE, R. L. Novos Biomateriais: Híbridos Orgânico-Inorgânicos Bioativos. **Polímeros**, v. 9, 1999.

RAMAKRISHNA, S. et al. Introduction. In: _____ **An Introduction to Electrospinning and Nanofibers**. Singapore: World Scientific Publishing Company, 2005. p. 1-21.

RIBEIRO, C. A. **Síntese e caracterização de hidrogéis termossensíveis baseados em Poli(N-isopropilacrilamida)**. 2012. 121 f. Dissertação (Mestre em Ciência em Materiais para Engenharia) - Pós graduação em materiais para engenharia, Universidade Federal de Itajubá, Itajubá, 2012.

SALERNO, A. et al. Tuning the microstructure and biodegradation of three-phase scaffolds for bone regeneration made of PCL, Zein, and HA. **J. Cell. Plastics**, v. 47, p. 245-260, 2011.

SALLES, T. H. C. **ELETROFIAÇÃO DE NANOFIBRAS DE BLENDA DE GELATINA/PVP A PARTIR DE SOLUÇÕES DE ÁGUA E ÁCIDO ACÉTICO**. 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) - Pós-graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

SCHILD, H. G. POLY(N-ISOPROPYLACRYLAMIDE): EXPERIMENT, THEORY AND APPLICATION. **Progress in Polymer Science**, v. 17, n. 2, p. 163-249, 1992.

SHUKLA, R.; CHERYAN, M. Zein: the industrial protein from corn. **Industrial Crops and Products**, v. 13, p. 171-192, 2001.

SILVA, F. D. **BLENDA DE PVC/PS: ANÁLISE DA MISCIBILIDADE E INVESTIGAÇÃO DO EFEITO RADIOPROTETOR DO PS NA MISTURA POLIMÉRICA**. 2008. 101 f. Dissertação (mestrado) - Programa de Pós-graduação em Energia Nuclear, Universidade Federal de Pernambuco, Recife, 2008.

SILVA, F. P. **SÍNTESE E CARACTERIZAÇÃO DE HIDROGÉIS DE POLI[(N-ISOPROPILACRILAMIDA)-CO-(ÁCIDO METACRÍLICO)] E SUA APLICAÇÃO COMO SISTEMAS DE LIBERAÇÃO CONTROLADA DE MEDICAMENTOS**. 2006. 174 f. Dissertação (Mestrado em Engenharia Química) - Programa de Pós-graduação em Engenharia Química, Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2006.

SILVERSTEIN, R. M.; BASSLER, G. C.; MORRIL, T. C. **Spectrometric identification of organic compounds**. New York: John Wiley & Sons, 1974, p. 424.

SMITH, W. F.; HASHEMI, J. **Fundamentos de engenharia e ciência dos materiais**. 5. ed. Porto Alegre: AMGH, 2012.

TORRES, S. J. V. et al. Caracterização Mecânica e Absorção de Água de Blendas a base de Poli(álcool vinílico) e Zeína. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 12, 2013. **Anais.**, Florianópolis-SC, 2013.

TORRES-GINER, S.; LAGARON, J. M.; GIMENEZ, E. Characterization of the morphology and thermal properties of Zein Prolamine nanostructures obtained by electrospinning. **Food Hydrocolloids**, v. 22, p. 601-614, 2008.

WARD, M. A.; GEORGIU, T. K. Thermoresponsive Polymers for Biomedical Applications. **Polymers**, n. 3, p. 1215-1242, 2011.

WIEBECK, H.; HARADA, J. Blendas Poliméricas. In: WIEBECK, H.; HARADA, J. **Plásticos de Engenharia: tecnologia e aplicações**. São Paulo: Artliber, 2005. Cap. 11, p. 163-168.

ZANG, M. et al. Preparation and Evaluation of Electrospun Zein/HA Fibers Based on Two Methods of Adding HA Nanoparticles. **Journal of Bionic Engineering**, v. 11, p. 115-124, 2014.