

UNIVERSIDADE FEDERAL FLUMINENSE

**ESCOLA DE ENGENHARIA INDUSTRIAL METALÚRGICA DE VOLTA REDONDA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM ENGENHARIA METALÚRGICA**

DISSERTAÇÃO DE MESTRADO

MARIANA BIANCHININI SILVA

**FIBRAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS
COM NANOPARTÍCULAS MAGNÉTICAS**

ORIENTADORA: LETÍCIA VITORAZI, D. Sc.

**CO-ORIENTADORA: MICHELE LEMOS DE
SOUZA, D. Sc.**



Volta Redonda

2019

MARIANA BIANCHINI SILVA

**FIBRAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS**

Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Orientadora: Letícia Vitorazi, D. Sc.

Co-orientadora: Michele Lemos De Souza, D. Sc.

Volta Redonda, RJ

2019

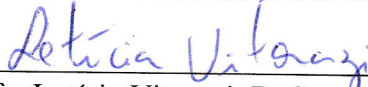
MARIANA BIANCHINI SILVA

**FIBRAS POLIMÉRICAS INCORPORADAS COM NANOPARTÍCULAS
MAGNÉTICAS**

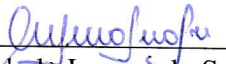
Dissertação apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica da Universidade Federal Fluminense, como requisito parcial para a obtenção do título de Mestre em Engenharia Metalúrgica. Área de concentração: Processamento e Caracterização de Materiais.

Aprovada em 28 de agosto de 2019.

BANCA EXAMINADORA



Profa. Letícia Vitorazi, D. Sc. (Orientadora)
Universidade Federal Fluminense



Profa. Michele Lemos de Souza, D. Sc. (Coorientadora)
Universidade Federal Fluminense



Geraldine Nancy Rodríguez Perea, D. Sc.
Universidade Federal Fluminense



Prof. Paulo Henrique de Souza Picciani, D. Sc.
Universidade Federal do Rio de Janeiro



Stanley Endrigo Billato Rodrigues, D. Sc.
Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária

Volta Redonda, RJ

2019

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus pela oportunidade de estar aqui.

Agradeço imensamente aos meus pais, Paulo e Terezinha, pelo apoio e incentivo incondicionais, pela compreensão em momentos de ausência e por nunca permitirem que eu desista dos meus sonhos. Ao meu irmão, Paulo Vitor, por sempre estar presente e a minha cunhada, Idalina, pelas palavras tranquilas em momentos difíceis.

Aos amigos de fora da universidade que, mesmo sem entender minha rotina nestes dois anos, os finais de semana trabalhando no laboratório e o cansaço constante, deram seu incentivo e se fizeram presentes.

À professora Letícia Vitorazi, agradeço pela oportunidade, confiança e incentivo, por compartilhar conhecimento e por acreditar que eu seria capaz de desenvolver o trabalho.

À professora Michele Lemos, por sua disponibilidade em ajudar sempre que necessário e palavras de incentivo.

Aos amigos que a pós-graduação me apresentou, por compartilhar a rotina, os cafezinhos, os congressos, os desesperos e as conquistas. Em especial, agradeço à Geraldine, que tanto ajudou na montagem dos equipamentos, se disponibilizou para auxiliar na produção das fibras, e ainda ofereceu café, companhia e conversas agradáveis.

Aos pesquisadores da EMBRAPA Instrumentação, pelo apoio na realização do trabalho e por suas contribuições técnicas.

Agradeço também aos colegas da pós-graduação, por dividir conhecimentos, ideias, vitórias e angústias, aos colegas de laboratório e alunos de iniciação científica com quem trabalhei pela companhia e ajuda, tornando o trabalho na pesquisa mais leve, e aos técnicos da universidade, por suas contribuições a este trabalho e ajuda na operação de equipamentos.

Agradeço a todos que, de alguma forma, contribuíram na realização deste trabalho.

*Dê-me uma alavanca e um ponto de apoio e
serei capaz de mover o mundo*

(Arquimedes)

RESUMO

A técnica de fiação por sopro em solução (SBS, do inglês *Solution Blow Spinning*) apresenta a possibilidade de produção de fibras poliméricas a partir de uma grande variedade de polímeros, com potencial para produzir micro e nanofibras, e não requer a aplicação de campo elétrico. É possível também fabricar fibras incorporadas com nanopartículas (NPs), produzindo nanocompósitos e combinando as funcionalidades de cada elemento. Neste trabalho, foi realizada a instalação da técnica SBS na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda através da aquisição e montagem dos sistemas necessários. A técnica implementada foi utilizada para produzir um nanocompósito de fibras de poli(vinil pirrolidona) e gelatina incorporadas com NPs magnéticas de óxido de ferro. A etapa de produção das fibras envolveu um estudo preliminar para determinar os tipos de solventes, concentração de polímeros e parâmetros de fiação adequados. As NPs de óxido de ferro foram sintetizadas por método de co-precipitação química e revestidas com poli(ácido acrílico) por precipitação-redispersão. Com as NPs revestidas, foram produzidas fibras poliméricas com diâmetros sub-micrométricos e concentração de NPs variando de 1,00 a 1,70 % em massa. As NPs sintetizadas foram caracterizadas por rastreamento de partículas, potencial Zeta e espectroscopia no infravermelho, e as fibras produzidas foram caracterizadas com microscopia eletrônica de varredura, espectroscopia no infravermelho e análise termogravimétrica.

Palavras-chave: Nanocompósitos, fibras poliméricas, fiação por sopro em solução, gelatina, poli(vinil pirrolidona), maghemita.

ABSTRACT

Solution Blow Spinning (SBS) is a relatively new method that provides the possibility to produce polymeric fibers from a variety of polymers and potential to fabricate micro and nanofibers without an applied electrical field. It also offers the possibility to produce nanoparticles (NPs) incorporated polymeric fibers, yielding to nanocomposites, and combining functionalities from both elements. In this work, the SBS technique was implemented in the School of Metallurgic and Industrial Engineering of Volta Redonda by purchase and setup of the required systems. The implemented SBS was used to produce a nanocomposite of polyvinylpyrrolidone/gelatin fibers incorporated with magnetic iron oxide NPs. The fibers fabrication step involved a preliminary study to determine the appropriate solvents and polymers' concentration in polymer solutions and to improve spinning process parameters. Iron oxide NPs were synthesized using a chemical co-precipitation method and coated with poly(acrylic acid) by precipitation-redispersion method. Sub-micrometer fibers were obtained with NPs concentration ranging from 1,00 to 1,70 w/w %. As synthesized NPs were characterized using nanoparticles tracking analysis, zeta potential and infrared spectroscopy, and the produced fibers were characterized by scanning electron microscopy, infrared spectroscopy and thermogravimetric analysis.

Keywords: *Nanocomposites, solution blow spinning, polymeric fibers, gelatin, polyvinylpyrrolidone, maghemite.*

SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO.....	14
2 OBJETIVOS.....	16
2.1. Objetivo geral.....	16
2.2. Objetivos específicos	16
3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA	17
3.1. Fibras poliméricas	17
3.1.1. Obtenção de fibras poliméricas	17
3.1.2. Fiação por sopro em solução	19
3.1.3. Aplicação de fibras poliméricas	22
3.2. Polímeros	22
3.2.1. Poli(ácido acrílico)	24
3.2.2. Poli(vinil pirrolidona).....	24
3.2.3. Gelatina.....	25
3.3. Nanopartículas de óxido de ferro	26
3.3.1. Propriedades estruturais e magnéticas.....	26
3.3.2. Síntese de NPs de óxido de ferro.....	30
3.3.3. Revestimento de NPs de óxido de ferro	32
3.3.4. Aplicações de NPs de óxido de ferro.....	33
3.4. Fibras poliméricas incorporadas com NPs magnéticas: possíveis aplicações	34
4 MATERIAIS E MÉTODOS.....	35
4.1. Materiais.....	36
4.2. Métodos.....	37
4.2.1. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro	37
4.2.2. Revestimento de nanopartículas de óxido de ferro.....	38
4.2.3. Fiação por sopro em solução	39

4.3. . Caracterização dos materiais.....	44
4.3.1. Análise por rastreamento de nanopartículas e potencial Zeta	44
4.3.2. Espectrofotometria UV-Vis	44
4.3.3. Espectroscopia no infravermelho	45
4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura	45
4.3.5. Análise termogravimétrica	46
5 RESULTADOS E DISCUSSÕES	47
5.1. Caracterização das NPs de óxido de ferro	47
5.1.1. Tamanho e carga superficial das partículas	47
5.1.2. Espectrofotometria UV-Vis	50
5.1.3. Espectroscopia no infravermelho	51
5.2. Obtenção das fibras poliméricas	52
5.3. Caracterização das fibras poliméricas	56
5.3.1. Espectroscopia no infravermelho	56
5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura	59
5.4. Análise termogravimétrica	62
6 CONSIDERAÇÕES FINAIS	64
REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS	65
APÊNDICE A.....	75
APÊNDICE B.....	76

LISTA DE FIGURAS

Figura 1: Esquema do equipamento usado para fiação por sopro em solução	20
Figura 2: Esquema do funcionamento do sistema de fiação por sopro em solução	21
Figura 3: Estrutura química PAA, de fórmula molecular $(C_3H_4O_2)_n$	24
Figura 4: Estrutura química do PVP, de fórmula molecular $(C_6H_9NO)_n$	25
Figura 5: Estrutura química da gelatina.....	25
Figura 6: Representação da estrutura cristalina da magnetita e maghemita.....	27
Figura 7: Comportamento do momento magnético dos elétrons na ausência e presença de campo externo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (com distinção entre ferri e antiferrimagnéticos)	28
Figura 8: (a) A aplicação de campo magnético externo até o ponto de saturação (M_s) provoca o alinhamento dos domínios; (b) Coercitividade em função do diâmetro da partícula com vários domínios magnéticos (MD), apenas um domínio (SD) e comportamento superparamagnético (SP).....	29
Figura 9: Ilustração esquemática das abordagens <i>top-down</i> e <i>bottom-up</i> para fabricação de nanopartículas	31
Figura 10: Esquema simplificado das etapas experimentais realizadas.	35
Figura 11: Sistema de fiação por sopro em solução utilizado para produção das fibras poliméricas. O compressor de ar não é mostrado na imagem. (Fonte: próprio autor).	40
Figura 12: Soluções poliméricas preparadas para fiação. Concentração de NPs em relação a massa total de polímeros, da esquerda para a direita: 0; 1,00; 1,25; 1,50 e 1,70 % de NPs.....	43
Figura 13: Curva de distribuição de tamanhos de partículas para NPs como sintetizadas.....	48
Figura 14: Representação qualitativa do comportamento das NPs não revestidas (à esquerda) e revestidas (à direita) em diferentes pH.....	49

Figura 15: (a) Espectros UV-Vis para soluções de NPs identificadas de A – K; (b) Curva analítica construída, com coeficiente de correlação linear (R^2) = 0,99669.	50
Figura 16: Espectro no IV para as NPs não revestidas com bandas relevantes identificadas. .	51
Figura 17: Amostras das fibras produzidas e coletadas em papel alumínio com (a) 1,00 e (b) 1,70 % de NPs incorporadas.....	55
Figura 18: Espectro no IV para o polímero PVP.....	56
Figura 19: Espectro no IV para o polímero gelatina	57
Figura 20: Espectro no IV para (a) fibra de PVP e gelatina sem incorporação de NPs e (b) fibras de PVP e gelatina com concentração crescente de NPs.	58
Figura 21: Imagem de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para as fibras sem adição de NPs.....	60
Figura 22: Imagens de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para fibras com (a) 1,00 % m/m de NPs e (b) 1,25 % m/m de NPs incorporadas...	60
Figura 23: Imagens de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para fibras com (a) 1,50 % m/m de NPs e (b) 1,70 % m/m de NPs incorporadas. .	61
Figura 24: Curvas de perda de massa em função da temperatura (linha contínua) e respectiva derivada primeira (linha tracejada) para análise TGA registrada em atmosfera inerte de fibras com (a) 0 % de NPs e (b) 1,70 % de NPs.....	62

LISTA DE TABELAS

Tabela 1: Lista de reagentes e soluções.....	36
Tabela 2: Lista de equipamentos e instrumentos utilizados.	37
Tabela 3: Composição das soluções poliméricas preparadas para fiação no sistema SBS.	42
Tabela 4: Parâmetros utilizados na fiação por sopro para obtenção das fibras poliméricas. ...	43
Tabela 5: Valores de potencial zeta obtidos experimentalmente para as nanopartículas sintetizadas com quantidades crescentes de citrato de sódio, dada em termos de R.	47
Tabela 6: Valores referentes ao diâmetro das NPs obtidos no tratamento dos dados de análise por rastreamento de nanopartículas.	48
Tabela 7: Características da fiação e qualidade das fibras para soluções com diferentes concentrações de polímeros e proporção de solventes (dados das soluções na Tabela 3).	54
Tabela 8: Diâmetros médios das fibras e desvios associados obtidos ao aplicar a distribuição normal aos histogramas construídos.....	59
Tabela 9: Dados resumidos da análise termogravimétrica para as etapas de degradação II e III, incluindo Tonset, perda de massa (Δm) e temperatura na taxa máxima de perda de massa (T_D).....	62

LISTA DE ABREVIATURAS, SIGLAS E SÍMBOLOS

EEIMVR	Escola de Engenharia Industrial metalúrgica de Volta Redonda
EMBRAPA	Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária
Hc	Coercitividade
IV	Infravermelho
m	Metros
MEV	Microscopia Eletrônica de Varredura
mL	Mililitros
mV	Mili-volts
nm	Nanometros
NPs	Nanopartículas
NTA	Análise por rastreamento de nanopartículas (do inglês, <i>Nanoparticle Tracking Analysis</i>)
PAA	Poli(ácido acrílico)
pH	Potencial hidrogeniônico
PVP	Poli(vinil pirrolidona)
R ²	Coefficiente de correlação linear
SBS	Fiação por sopro em solução, do inglês <i>Solution Blow Spinning</i>)
TG	Termogravimetria
DTG	Derivada primeira da termogravimetria
TGA	Análise Termogravimétrica (do inglês, <i>Thermogravimetric Analysis</i>)
UV-Vis	Ultravioleta-visível
μ	Momento magnético

1 INTRODUÇÃO

Os materiais em escala nanométrica, isto é, que apresentam ao menos uma dimensão na ordem de grandeza de 10^{-9} metros (m), possuem propriedades distintas dos materiais volumosos (chamados de *bulk*) com composição semelhante (ROGERS; ADAMS; PENNATHUR, 2015). Isso ocorre porque, com tamanhos tão próximos do comprimento de onda da radiação eletromagnética, efeitos quânticos são aplicáveis e as propriedades do material podem mudar quando as partículas que o compõem apresentam tamanho menor que um determinado valor crítico (ZARBIN, 2007; SCHMID, 2010). Assim, o estudo e desenvolvimento de materiais em escala nanométrica representa a possibilidade de novas propriedades e aplicações.

Entre os nanomateriais encontram-se as nanopartículas (NPs), definidas por apresentar três dimensões com diâmetros entre 1 e 100 nanômetros (nm) e que são utilizadas, por exemplo, para remediação ambiental, geração de energia, dispositivos eletrônicos, sensores, indústria de cosméticos e biomedicina (PITKETHLY, 2004; KHAN; SAEED; KHAN, 2017). Destacam-se aqui as nanopartículas magnéticas que podem ser manipuladas por campo magnético externo para transporte ou aplicação de medicamentos, em tratamentos localizados de tumores e para regeneração de tecido ósseo e nervoso (ZIV-POLAT et al., 2012; BANOBRE-LOPEZ et al., 2014; PANKHURST; JONES; DOBSON, 2016; SOARES et al., 2016).

Polímeros são macromoléculas constituídas por unidades repetitivas, podendo ser de origem natural ou sintética (BILLMEYER, 1984). Hoje, os materiais poliméricos são utilizados em uma variedade de aplicações, desde embalagem para alimentos até peças automotivas, e apresentam-se em diferentes formas. As fibras poliméricas apresentam potencial aplicação na produção de sensores, suporte para catálise, sistemas de ultrafiltração e engenharia de tecidos devido à sua estrutura contínua com alta área superficial, alta resistência e flexibilidade, além de

possibilidade de incorporar polímeros biocompatíveis (COSTA et al., 2012; SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015). Embora a eletrofiação seja a tecnologia para produção de nano e microfibras poliméricas mais popular, existem outras técnicas que também apresentam alta eficiência, como a recente fiação por sopro em solução (SBS, do inglês *Solution Blow Spinning*) (KAKORIA; SINHA-RAY, 2018). A técnica SBS destaca-se por apresentar baixo custo de implementação com alta produtividade, possibilidade de ser utilizada *in situ* e potencial para produzir fibras de polímeros biocompatíveis (MEDEIROS et al., 2009; KAKORIA; SINHA-RAY, 2018).

A incorporação de NPs em fibras poliméricas formando materiais nanocompósitos tem sido estudada porque possibilita combinar as características dos dois elementos. Por exemplo, a incorporação de NPs de prata em fibras de poli(vinil álcool) produziu um material com propriedades anti-microbianas (SELVARAJ; THANGAM; FATHIMA, 2018; E et al., 2019) e adição de NPs de óxido de zinco em fibras de poli(acrilonitrila) aumentou a capacidade de degradação fotocatalítica da fibra (COSTA et al., 2016).

Tendo em vista as propriedades promissoras dos nanomateriais, a versatilidade das fibras poliméricas e a aplicação de novas tecnologias para produção dessas fibras, o foco deste trabalho é a instalação da técnica SBS na Escola de Engenharia Industrial Metalúrgica de Volta Redonda (EEIMVR) e o desenvolvimento de fibras poliméricas biocompatíveis incorporadas com nanopartículas magnéticas.

2 OBJETIVOS

2.1. Objetivo geral

Este trabalho tem como objetivo a produção de fibras poliméricas biocompatíveis incorporadas com nanopartículas magnéticas de óxido de ferro através da instalação da técnica de fiação SBS na EEIMVR.

2.2. Objetivos específicos

De forma detalhada, os seguintes objetivos foram estabelecidos para o desenvolvimento deste trabalho:

- a. Obtenção de nanopartículas de óxido de ferro em escala nanométrica utilizando-se síntese por co-precipitação e revestimento das partículas com ácido poli(acrílico) (PAA) por método de precipitação-redispersão, com posterior caracterização das NPs como sintetizadas para determinação de tamanho por técnica de análise por rastreamento de nanopartículas (NTA), carga superficial através da determinação do potencial zeta e avaliação de composição e estrutura por espectroscopia no infravermelho (IV), além de concentração das NPs revestidas por espectrofotometria no ultravioleta-visível (UV-Vis);
- b. Aquisição e montagem dos sistemas necessários para instalação da técnica de fiação por sopro em solução, utilização do equipamento instalado para obter fibras poliméricas constituídas de materiais biocompatíveis e incorporadas com as NPs revestidas e caracterização das fibras obtidas em relação ao seu tamanho, por microscopia eletrônica de varredura (MEV), sua composição química, por espectroscopia no infravermelho e comportamento térmico, por análise termogravimétrica (TGA).

3 FUNDAMENTAÇÃO TEÓRICA

3.1. Fibras poliméricas

Fibras são materiais que apresentam comprimento elevado em relação a sua maior dimensão transversal, isto é, apresentam forma fina e alongada (FIBRENAMICS, 2019). Micro e nanofibras, por sua vez, apresentam diâmetros na escala micro (entre 1 e 100 μm) e sub-micrométrica (até 1 μm ou 1000 nm) e exibem elevada razão entre área superficial e volume, além de propriedades mecânicas melhoradas quando comparadas a fibras com diâmetros maiores, constituindo materiais com potencial para diversas aplicações (HUANG et al., 2003; COSTA et al., 2012; CENA; BEHERA; BEHERA, 2016). Outra vantagem das micro e nanofibras é a simplicidade dos sistemas para sua produção e diversidade de materiais poliméricos que podem ser processados (WANG et al., 2011).

3.1.1. Obtenção de fibras poliméricas

Existem diversas técnicas para produção de micro e nanofibras, como extrusão do polímero fundido, fiação por sopro do polímero fundido, separação de fases, automontagem molecular, eletrofiação e fiação por sopro em solução (MEDEIROS et al., 2009; MEHTA; PAWAR, 2018).

A técnica de extrusão do polímero fundido (conhecida como *template melt extrusion* ou *melt spinning*) consiste na passagem forçada do material fundido através de um molde ou matriz de moldes e posterior resfriamento do material coletado para solidificação. Por outro lado, a técnica de fiação por sopro do polímero fundido (*melt blowing*) consiste em um processo de uma etapa onde o polímero fundido passa por pequenos orifícios enquanto é “empurrado” pela ação de jatos de ar quente sob alta velocidade. Nesse processo, os parâmetros de temperatura do polímero e do jato de ar são avaliados, assim como os fluxos de massa do polímero e ar durante a fiação. Ambas

as técnicas (*melt spinning* e *melt blowing*) produzem fibras com diâmetros na ordem de 200 nm e não requerem o uso de solventes orgânicos, mas são limitadas a polímeros que podem ser fundidos (ELLISON et al., 2007; MEDEIROS et al., 2009; MEHTA; PAWAR, 2018).

A técnica de separação de fases (*phase separation*) consiste no preparo de solução polimérica e formação de duas fases: a primeira rica em polímero e a segunda rica em solvente. A separação das fases pode ser induzida termicamente, com resfriamento da solução até a temperatura de gelificação, ou com a adição de elemento não solvente para formação de gel; em seguida, utiliza-se água para extrair a fase rica em solvente, o gel é resfriado até temperatura abaixo da transição vítrea (T_g) do polímero e congelado sob vácuo para produzir fibras porosas. Com essa técnica, é possível produzir fibras porosas e com diâmetros entre 50 e 500 nm sem a necessidade de construção de equipamentos sofisticados, porém é uma técnica limitada à escala laboratorial e adequada para apenas alguns polímeros (BARNES et al., 2007; DAHLIN; KASPER; MIKOS, 2011; MEHTA; PAWAR, 2018).

A técnica de automontagem molecular (*molecular self-assembly*) utiliza forças intermoleculares para reorganizar e unir pequenas unidades moleculares e construir estruturas estáveis na forma de fibras curtas, com diâmetros na ordem de 10 nm e comprimento de 1 μm . É uma técnica de escala laboratorial, complexa e aplicável a apenas algumas configurações de polímeros, como copolímeros em dibloco e tribloco e triblocos de peptídeos anfifílicos (que apresentam uma parte polar e outra apolar) (BARNES et al., 2007; DAHLIN; KASPER; MIKOS, 2011; MEHTA; PAWAR, 2018).

A técnica de eletrofiação (*electrospinning*) é a mais explorada na literatura para a produção de fibras poliméricas (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). Em comparação com outras técnicas, como a fiação mecânica convencional e a fiação do polímero fundido, a eletrofiação é um

método eficaz na obtenção de fibras contínuas com diâmetros sub-micrométricos (capaz de produzir fibras com diâmetros entre 40 nm e 2 μ m), e ainda apresenta relativo baixo custo de produção e adaptabilidade a diversos materiais poliméricos (CHEW et al., 2006; MEDEIROS et al., 2009). Seu funcionamento básico consiste na aplicação de uma diferença de potencial na solução polimérica viscosa para promover o estiramento da gota e formação de jato da solução; o jato é direcionado a um coletor carregado eletricamente onde são coletadas as fibras após evaporação do solvente (RENEKER; YARIN, 2008). A eletrofiação requer aplicação de alta voltagem, aumentando o consumo de energia e conseqüentemente, o custo do processo, exigindo preparo técnico e maiores medidas de segurança do operador. Além disso, a solução para eletrofiação requer solventes com alta constante dielétrica e a velocidade de produção é baixa para que sejam coletadas fibras bem distribuídas (AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015; DARISTOTLE et al., 2016; THENMOZHI et al., 2017).

Nesse contexto, a técnica de fiação por sopro em solução desenvolvida por Medeiros e colaboradores (MEDEIROS et al., 2009) apresenta-se como uma alternativa por sua capacidade de produzir fibras com diâmetros comparáveis a eletrofiação sem a necessidade de aplicar alta voltagem, podendo ser usada na fiação simultânea com células e materiais como proteínas e vitaminas. Além disso, é uma técnica que apresenta baixo custo de produção, alta produtividade, fácil implementação e operação com maior gama de solventes (MEDEIROS et al., 2009; OLIVEIRA et al., 2011; SILVA; OLIVEIRA; MEDEIROS, 2015; CENA et al., 2018).

3.1.2. Fiação por sopro em solução

O equipamento para fiação por sopro em solução, esquematizado na Figura 1, consiste em uma fonte de gás pressurizado, um sistema de capilares, uma bomba injetora e aparato coletor.

Utiliza-se um compressor de ar ou cilindro de gás pressurizado (geralmente ar, argônio ou nitrogênio) conectado a um sistema de capilares que também é alimentado pela solução polimérica através de uma seringa e bomba de injeção. A solução polimérica é inserida na seringa que tem volume e diâmetro conhecidos; a seringa é acoplada à bomba de injeção, responsável por manter uma taxa de alimentação da solução constante, e conectada ao sistema de capilares, por onde também irá passar o gás comprimido com pressão regulada de acordo com o experimento (MEDEIROS et al., 2009; DA SILVA PARIZE et al., 2016).

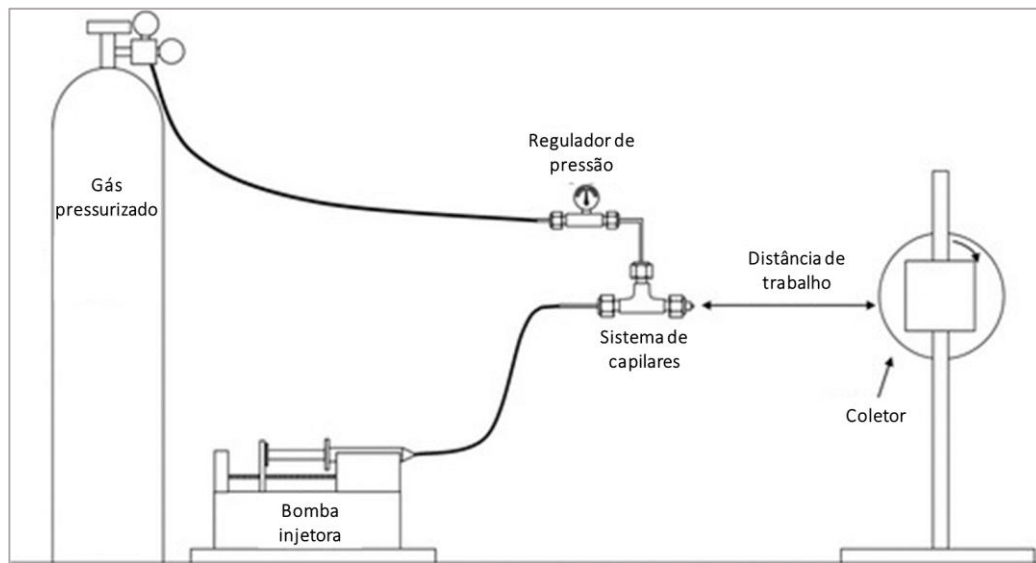


Figura 1: Esquema do equipamento usado para fiação por sopro em solução (Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al., 2009)

O sistema de capilares consiste em dois bocais concêntricos onde gás pressurizado passa através do bocal externo e a solução polimérica é simultaneamente bombeada através do bocal interno até atingir a agulha externa, como mostrado na Figura 2.

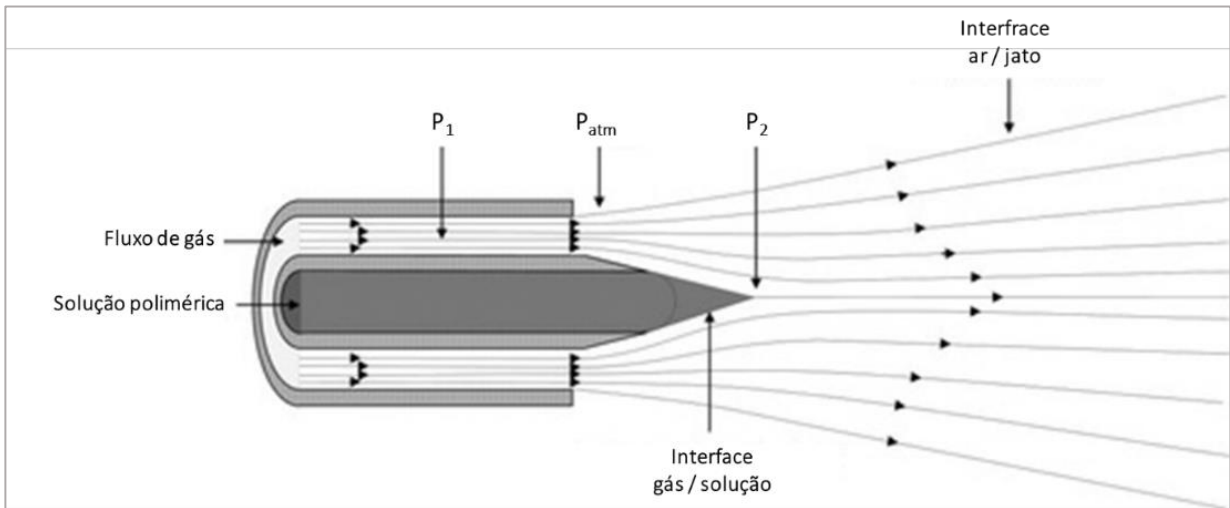


Figura 2: Esquema do funcionamento do sistema de fiação por sopro em solução. P_1 corresponde à pressão do ar que passa pelo bocal externo; P_2 corresponde à baixa pressão criada em torno do bocal interno, gerada pela geometria das agulhas (Fonte: Adaptado de MEDEIROS et al., 2009).

A pressão do gás fluindo no bocal externo (P_1), controlada durante a fiação, reduz-se à pressão atmosférica (P_{atm}) na saída do bocal, aumentando a velocidade do gás que chega na agulha externa conforme o princípio de Bernoulli de conversão da variação da pressão em energia cinética. A geometria das agulhas provoca uma região de baixa pressão nas adjacências da agulha externa (P_2), formando uma gota da solução polimérica que adquire o formato cônico devido às forças de arraste originadas na variação de pressão na região de interface entre gás e solução. O estiramento do cone leva à formação de um jato de solução, o qual é acelerado pelo fluxo de gás e depositado sobre um coletor na forma de fibras, ocorrendo a evaporação do solvente nesse processo (MEDEIROS et al., 2009; SILVA, 2013; DARISTOTLE et al., 2016; PARIZE, 2016)

As características da fibra produzida na fiação por sopro em solução estão diretamente relacionadas a parâmetros da solução polimérica, como viscosidade, massa molar dos polímeros, solvente e concentração dos polímeros na solução, e a parâmetros do processamento, como taxa de

alimentação da solução, pressão do gás e distância de trabalho (OLIVEIRA et al., 2011; DA SILVA PARIZE et al., 2016).

3.1.3. Aplicação de fibras poliméricas

As propriedades mecânicas melhoradas e grande área superficial das micro e nanofibras tornam esse material apto para aplicação em diversas áreas, como na produção de energia, em sistemas de filtração, catalisadores e biomedicina (HUANG et al., 2003; THENMOZHI et al., 2017).

Na área médica, tem-se produzido fibras poliméricas para aplicação em regeneração e reparação de tecidos e na aplicação localizada de fármacos por meio de encapsulamento e liberação controlada (YU et al., 2014; KAMBLE et al., 2017; KAKORIA; SINHA-RAY, 2018). Para aplicações industriais e de produção de energia, foram estudadas nano e microfibras em células solares (NIE et al., 2012; LI et al., 2014), baterias e células combustíveis (ZENG et al., 2014) e catálise (SHI et al., 2014). Também foram desenvolvidas fibras para aplicação em sistemas de filtração de água, ar e remediação ambiental (WANG et al., 2014, 2018; KOLBASOV et al., 2017).

3.2. Polímeros

Polímeros são macromoléculas, isto é, moléculas muito grandes e de alto peso molecular, que apresentam estrutura com repetição regular de pequenas unidades, denominadas meros. Segundo Mano (2001), “os polímeros são caracterizados por seu tamanho, estrutura química e interações inter e intramoleculares” (MANO, 2001). Podem ser de origem natural ou sintética e apresentar natureza orgânica ou inorgânica. Exemplos de polímeros naturais orgânicos são a celulose encontrada na parede das células vegetais e o látex natural extraído de árvores. Os

polímeros sintéticos são aqueles produzidos pelo homem, como o polietileno e poli(tereftalato), muito comuns em embalagens (BILLMEYER, 1984; PADILHA, 2007).

Quando uma cadeia polimérica apresenta apenas um tipo de unidade repetitiva (mero), denomina-se homopolímero e quando há mais de um tipo de mero, utiliza-se o termo geral copolímero. Os copolímeros podem ser ainda classificados como aleatórios, quando as unidades que se repetem não seguem nenhuma sequência definida, alternados, quando as unidades químicas são repetidas de forma alternada e copolímeros em bloco, quando unidades químicas iguais e em sequência organizam-se de forma alternada. As cadeias poliméricas podem ainda ser classificadas em relação à presença ou não de ramificações como polímeros ramificados e lineares, respectivamente, e o polímero é denominado reticulado quando apresenta ligações cruzadas entre as suas cadeias (BILLMEYER, 1984; MANO, 2001).

As ligações entre os átomos da molécula polimérica são denominadas intramoleculares e são interações fortes, de natureza covalente, enquanto as ligações entre moléculas de polímeros são denominadas intermoleculares e consistem em interações mais fracas (BILLMEYER, 1984; MANO, 2001). As ligações intermoleculares determinam a conformação espacial das cadeias poliméricas (BILLMEYER, 1984; PADILHA, 2007)

Enquanto “meros” são as unidades que se repetem na cadeia polimérica, “monômeros” é o termo usado para identificar moléculas químicas que podem sofrer reação de polimerização e formar polímeros (MANO, 2001). A composição dos polímeros depende do tipo de reação que o originou: polímeros formados por polimerização de adição geralmente apresentam cadeias principais com hidrocarbonetos, ou seja, apenas átomos de carbono ligados covalentemente, enquanto em polímeros de condensação a cadeia principal apresenta heteroátomos (MANO, 2001; ODIAN, 2010).

Neste trabalho, o polímero poli(ácido acrílico) (PAA) foi utilizado para revestimento e estabilização de nanopartículas de óxido de ferro, e os polímeros poli(vinil pirrolidona) (PVP) e gelatina foram combinados para produção de fibras poliméricas.

3.2.1. Poli(ácido acrílico)

O PAA é um poliânion sintético, isto é, é um polímero não natural capaz de ionizar-se quando na presença de um solvente polar, formando uma macromolécula com cadeias carregadas negativamente (aniônicas) (DOBRYNIN; RUBINSTEIN, 2005; MEKA et al., 2017). A estabilização de nanopartículas com poliânions é mais eficiente quando comparada ao uso de ânions mais simples, como íons citrato, pois a disponibilidade de maior quantidade de sítios aniônicos do poliânion possibilita maior interação entre as partículas e o estabilizante (FRESNAIS et al., 2013).

A estrutura do PAA, representada na Figura 3, apresenta o grupo carboxíla (-COOH), responsável por seu caráter de poliânion.

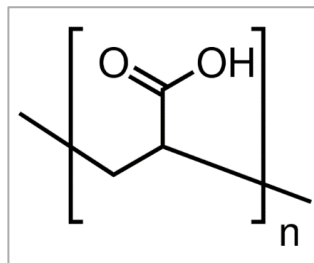


Figura 3: Estrutura química PAA, de fórmula molecular $(C_3H_4O_2)_n$. (Fonte: Reproduzido de PubChem)

3.2.2. Poli(vinil pirrolidona)

O PVP é um polímero sintético não iônico que pode apresentar massa molar entre 6.000 e 3.000.000 $g \cdot mol^{-1}$. Sua estrutura, mostrada na Figura 4, apresenta átomos de nitrogênio, oxigênio, carbono e hidrogênio.

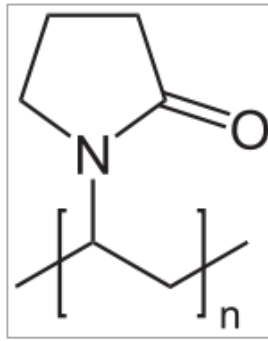


Figura 4: Estrutura química do PVP, de fórmula molecular $(C_6H_9NO)_n$. (Fonte: Reproduzido de PubChem)

3.2.3. Gelatina

Gelatina é um biopolímero derivado da degradação química e estrutural do colágeno, polímero natural encontrado no tecido conjuntivo de animais (ZHANG et al., 2014). É convencionalmente obtida por tratamento ácido ou alcalino do colágeno (DAS et al., 2017).

A estrutura química da gelatina, representada na Figura 5, consiste em uma mistura de fragmentos de polipeptídeos (DESHMUKH et al., 2017; AHMAD et al., 2018).

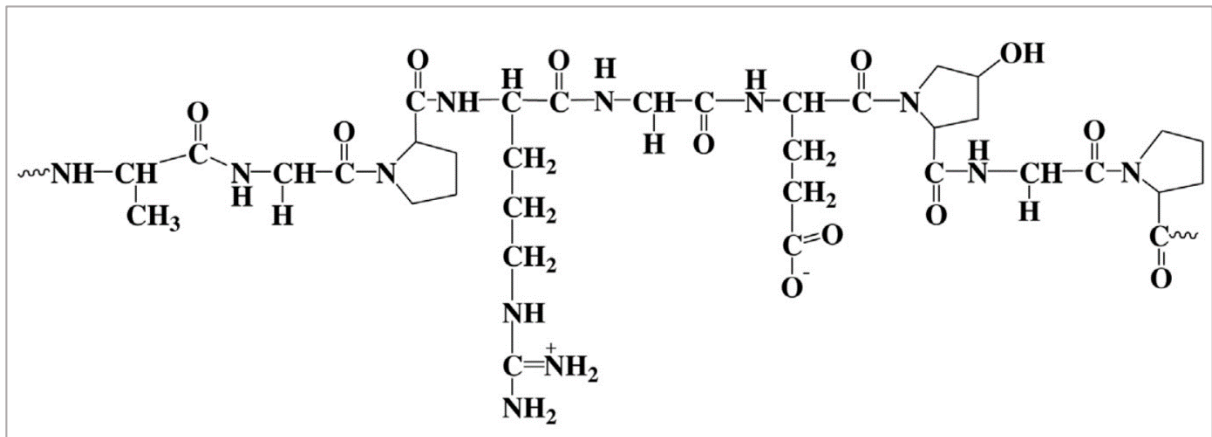


Figura 5: Estrutura química da gelatina. (Fonte: Adaptado de DESHMUKH et al., 2017).

3.3. Nanopartículas de óxido de ferro

Nanopartículas (NPs) apresentam dimensão nanométrica e propriedades únicas quando comparadas aos materiais *bulk* de composição similar. Essas diferenças são provocadas principalmente por dois efeitos: a maior área superficial e o confinamento quântico (RODUNER, 2006; RAHMAN, 2011). No primeiro, o elevado número de átomos constituindo a superfície da partícula faz com que a relação entre superfície e volume seja alta; o confinamento quântico consiste no aumento da energia proibida entre as bandas de condução e de valência e aparecimento de níveis discretos de energia devido à mudança na densidade de estados (RODUNER, 2006). Uma das consequências do confinamento quântico é o superparamagnetismo: a partícula apresenta comportamento magnético apenas na presença de um campo magnético externo (RODUNER, 2006; LIU et al., 2009).

3.3.1. Propriedades estruturais e magnéticas

O poliformismo do óxido de ferro é amplamente conhecido, com uma variedade de óxidos e hidróxidos reconhecidos (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Entre eles, destacam-se a magnetita (Fe_3O_4) e a maghemita ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$), as formas mais estudadas e empregadas em aplicações biomédicas em suas formas nanoestruturadas devido à facilidade de modificação da superfície, variedade de métodos de síntese e baixa toxicidade (BABAY; MHIRI; TOUMI, 2015; ZHU et al., 2018b).

Magnetita é um mineral presente em rochas que apresenta íons ferrosos e férricos (Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente) em sua estrutura e maghemita está naturalmente presente no solo e apresenta apenas íons Fe^{3+} (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003). Tanto magnetita quanto maghemita apresentam estrutura cristalina do tipo espinélio arranjadas em células cúbicas de face

centrada, onde os átomos metálicos ficam situados entre os oxigênios em posições tetraédricas e octaédricas; Na estrutura da maghemita, no entanto, existem vacâncias em posições octaédricas para compensar a carga positiva aumentada dos íons ferro oxidados (CORNELL; SCHWERTMANN, 2003; PETERNELE et al., 2014; SHOKROLLAHI, 2017). As estruturas cristalinas da magnetita e maghemita estão representadas na Figura 6.

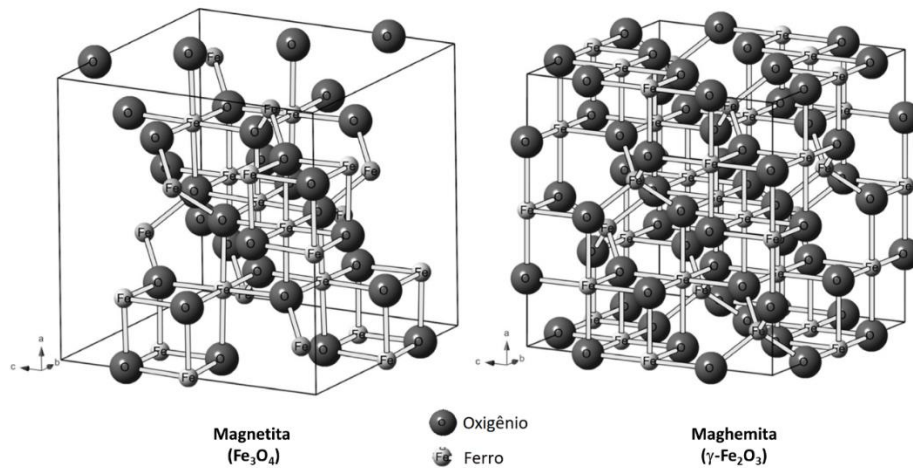


Figura 6: Representação da estrutura cristalina da magnetita e maghemita (Fonte: Adaptado de OLIVEIRA; FABRIS; PEREIRA, 2013).

O magnetismo é uma propriedade intrínseca da matéria e origina-se do movimento dos elétrons no material. O momento magnético (μ) de um átomo é resultante da soma vetorial de todos os momentos magnéticos dos elétrons e a orientação do vetor determina o tipo de comportamento magnético tanto do átomo individual quanto do material poliatômico quando submetido a aplicação de campo magnético externo (H) (CULLITY; GRAHAM, 2009; SODIPO; AZIZ, 2016).

Os materiais podem ser diamagnéticos, quando apresentam $\mu = 0$, ou seja, os momentos magnéticos dos elétrons cancelam uns aos outros, paramagnéticos, onde $\mu \neq 0$ com os átomos apresentando momentos magnéticos individuais orientados aleatoriamente que se orientam na direção do campo magnético externo quando aplicado (cancelamento parcial dos momentos

magnéticos dos elétrons), e ferromagnéticos, que apresentam $\mu \neq 0$ e permanente mesmo na ausência de campo externo. Os materiais ferromagnéticos são ainda divididos em ferrimagnéticos, com ordenamento antiparalelo e descompensado, e antiferromagnéticos, com ordenamento antiparalelo (JEONG et al., 2007; CULLITY; GRAHAM, 2009; MAJETICH; WEN; MEFFORD, 2013). A Figura 7 apresenta um esquema do comportamento de momentos magnéticos para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos.

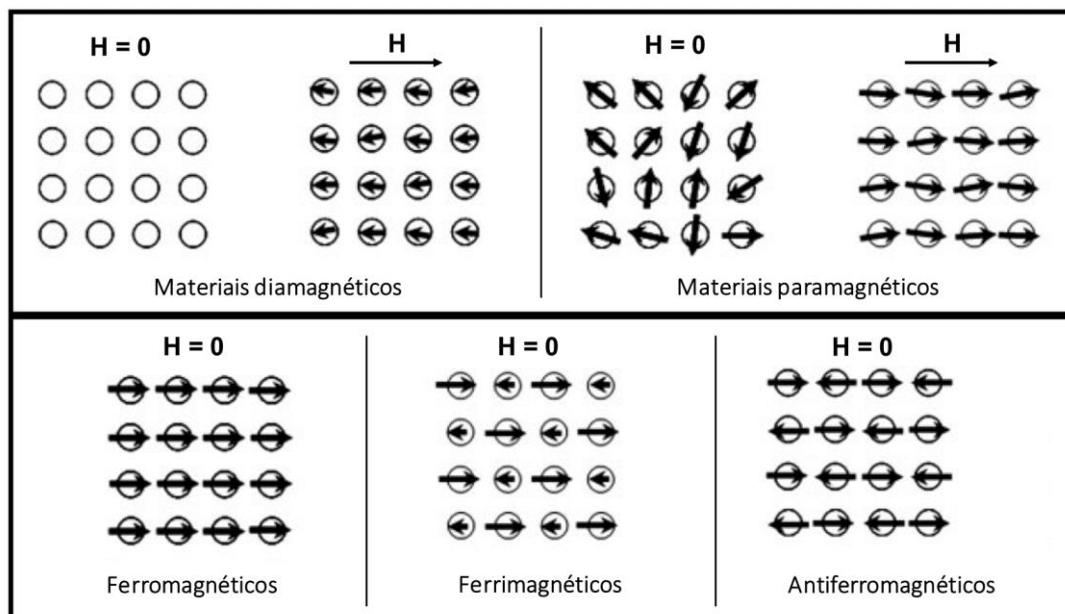


Figura 7: Comportamento do momento magnético dos elétrons na ausência e presença de campo externo para materiais diamagnéticos, paramagnéticos e ferromagnéticos (com distinção entre ferri e antiferrimagnéticos). (Fonte: Adaptado de KOLHATKAR et al., 2013)

Materiais ferromagnéticos podem reter magnetização devido ao forte acoplamento dos domínios magnéticos no mesmo sentido após aplicação do campo externo. A coercitividade (H_c) é a propriedade que corresponde à magnetização retida pelo material após aplicação e retirada de um campo magnético externo, e seu valor é dependente do tamanho das partículas. Na região com vários domínios, H_c aumenta conforme diminui o diâmetro da partícula; em um determinado

diâmetro crítico (D_s), a coercitividade atinge um valor máximo e a partícula passa a apresentar apenas um domínio; abaixo de D_s , isto é, em partículas menores que o tamanho do domínio, o material apresenta comportamento superparamagnético (CULLITY; GRAHAM, 2009; KOLHATKAR et al., 2013; SOUZA, 2015).

A Figura 8 apresenta a ilustração do acoplamento dos domínios magnéticos e a variação de H_c com o tamanho da partícula.

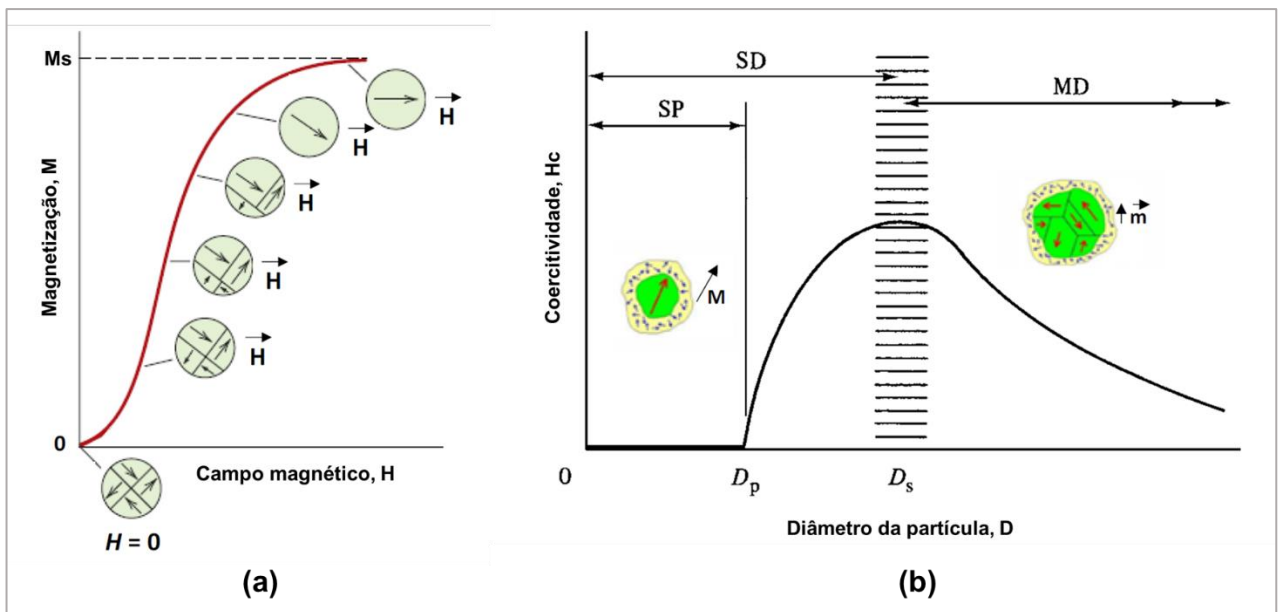


Figura 8: (a) A aplicação de campo magnético externo até o ponto de saturação (M_s) provoca o alinhamento dos domínios; (b) Coercitividade em função do diâmetro da partícula com vários domínios magnéticos (MD), apenas um domínio (SD) e comportamento superparamagnético (SP). (Fonte: Adaptado de CULLITY; GRAHAM, 2009; SOUZA, 2015)

Magnetita e maghemita são materiais ferrimagnéticos, com estrutura de vários domínios na escala *bulk* e, quando reduzidos à escala de nanopartículas, podem apresentar apenas um domínio e comportamento superparamagnético (TOMBÁ CZ et al., 2015). Segundo Krishnan (2010), NPs de magnetita apresentam comportamento paramagnético quando possuem diâmetro menor que 85 nm e superparamagnetismo quando menor que 25 nm; NPs de maghemita são paramagnéticas

quando menores que 90 nm e superparamagnéticas quando menores que 30 nm (KRISHNAN, 2010; MAJETICH; WEN; MEFFORD, 2013). Os diâmetros que definem o comportamento magnético de NPs são determinados por características intrínsecas do material, como magnetização de saturação e anisotropia, e podem ser calculados a partir de parâmetros experimentais (KRISHNAN, 2010).

3.3.2. Síntese de NPs de óxido de ferro

As NPs de óxido de ferro podem ser obtidas por diferentes técnicas de preparo, que podem ser separados em três grandes grupos: métodos físicos, químicos e biológicos, sendo os métodos químicos mais adotados devido ao baixo custo de produção e alto rendimento (ALI et al., 2016; SODIPO; AZIZ, 2016; SHOKROLLAHI, 2017). O método de síntese utilizado afeta a distribuição dos cátions na estrutura cristalina, a pureza, formato e tamanho das partículas, influenciando conseqüentemente nas propriedades e aplicações do material (SHOKROLLAHI; AVAZPOUR, 2016; SHOKROLLAHI, 2017). Neste trabalho, são enfatizados os métodos de preparo de maghemita.

Os métodos biológicos de síntese utilizam a habilidade apresentada por algumas plantas e microorganismos em sintetizar NPs metálicas. Podem ocorrer por biorredução, onde os metais são reduzidos biologicamente em formas mais estáveis, ou por bioabsorção, que envolve a ligação de íons metálicos de uma amostra ao microorganismo que tem a capacidade de formar complexos estáveis na forma de NPs (HULKOTI; TARANATH, 2014; PANTIDOS, 2014).

Os métodos físicos de síntese trabalham a obtenção de NPs “de cima para baixo” (*top-down*), isto é, consistem na aplicação de energia mecânica ou luminosa para quebrar materiais volumosos em partículas na escala nanométrica (SODIPO; AZIZ, 2016). São métodos adequados

para produção em larga escala, mas o controle de tamanho e forma das partículas não é tão eficiente quanto outros métodos (ALI et al., 2016; SODIPO; AZIZ, 2016). Exemplos de métodos físicos de síntese são a deposição em fase gasosa, pirólise induzida por laser, ablação à laser, litografia por feixe de elétrons e moagem de pó em moinho de bolas (CUENYA, 2010; SINGAMANENI et al., 2011; ALI et al., 2016).

Os métodos químicos, por sua vez, são chamados “de baixo para cima” (*bottom-up*): consistem na aglomeração de átomos e moléculas para formação de nanopartículas (VAZQUEZ, 2015; SODIPO; AZIZ, 2016). Um esquema das técnicas *top-down* e *bottom-up* é mostrado na Figura 9.

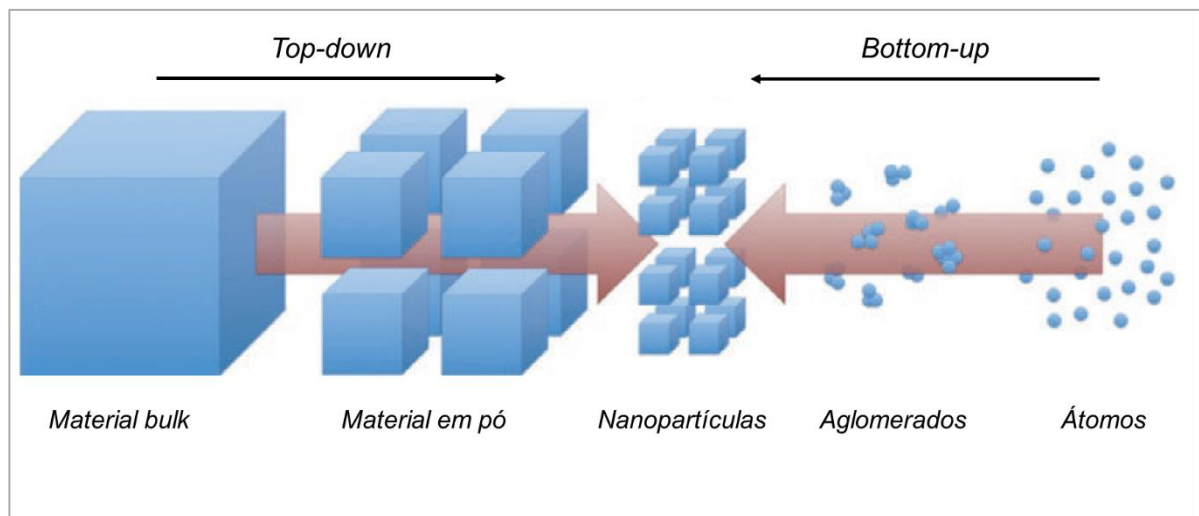
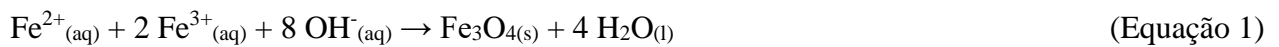


Figura 9: Ilustração esquemática das abordagens *top-down* e *bottom-up* para fabricação de nanopartículas. (Fonte: Adaptado de VAZQUEZ, 2015)

Entre os métodos químicos de síntese, estão as técnicas eletroquímicas, sol-gel, hidrotérmica, decomposição térmica, co-precipitação, micro-emulsão, nanoreatores em fase gasosa, etc. (JEONG et al., 2007; ALI et al., 2016; DA SILVA et al., 2017; SHOKROLLAHI, 2017). As técnicas utilizadas em meio aquoso, como a co-precipitação, apresentam uma rota eficiente para obter nanopartículas magnéticas de óxido de ferro, com controle de tamanho e

polidispersidade das partículas realizado através de fatores como proporção entre íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , escolha do agente de precipitação e proporção dos reagentes usados, temperatura e agitação, uso de atmosfera inerte e força iônica (XU et al., 2007; WU et al., 2016).

O método químico de co-precipitação consiste na adição de uma base inorgânica (como hidróxido de sódio, NaOH, ou hidróxido de amônio, NH_4OH), a uma mistura aquosa contendo íons ferro em proporção determinada, resultando na precipitação de Fe_3O_4 , conforme a Equação 1 (PETERNELE et al., 2014; SODIPO; AZIZ, 2016):



O precipitado preto de magnetita pode ser oxidado à maghemita por aquecimento com nitrato de ferro ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$) ou ácido nítrico (HNO_3) com exposição ao ar (BEE; MASSART; NEVEU, 1995; SUN et al., 2004; PETERNELE et al., 2014). Alternativamente, Bandhu e colaboradores (2015) demonstraram que ao atrasar a adição do sal cloreto ferroso (FeCl_2) à solução de cloreto férrico (FeCl_3), a conversão natural de íons Fe^{2+} em Fe^{3+} ocorre e o teor de maghemita obtido no procedimento de uma etapa é suficientemente alto para dispensar a etapa seguinte de oxidação (BANDHU et al., 2015).

3.3.3. Revestimento de NPs de óxido de ferro

A estabilidade das NPs de óxido de ferro é um fator importante para possibilitar sua aplicação, visto que a grande área superficial facilita a formação de aglomerados, aumentando o tamanho das partículas, e existe a possibilidade de perda de magnetismo com o tempo, causada principalmente por oxidação do material (WU et al., 2015; SODIPO; AZIZ, 2016; ZHU et al., 2018a). O revestimento orgânico ou inorgânico da superfície das NPs é a estratégia

mais comum para aumentar a estabilidade, além de possibilitar sua funcionalização melhorando propriedades físico-químicas e aumentando sua biocompatibilidade, por exemplo (ZHU et al., 2018a).

O revestimento consiste na adsorção de moléculas na superfície das partículas, criando uma barreira estérica ou eletrostática (SEHGAL et al., 2005; FRESNAIS et al., 2013), e pode ser feito tanto com materiais inorgânicos, como sílica, carbono, metais e óxidos de metais, quanto orgânicos, como surfactantes, moléculas pequenas tais como carboxilatos, fosfatos e sulfatos, além de polímeros (WU; HE; JIANG, 2008; TOMBÁČZ et al., 2015; ZHU et al., 2018a).

3.3.4. Aplicações de NPs de óxido de ferro

As NPs de óxido de ferro têm sido extensivamente estudadas nas últimas décadas para aplicações diversas, como em dispositivos de armazenamento de dados, biomedicina, medicina diagnóstica, tratamento de doenças, remoção de poluentes e catalisadores ((CAMPOS et al., 2015).

A maior aplicação comercial de nanopartículas de óxido de ferro é em dispositivos de gravação de dados. As partículas usadas atuam como “ímãs permanentes” e geralmente são relativamente grandes e alongadas (TEJA; KOH, 2009; ASSA et al., 2016). Para remediação ambiental, NPs de óxido de ferro tem sido usadas para remoção de poluentes orgânicos, de corantes e metais pesados da água e do solo (CAMPOS et al., 2015; SODIPO; AZIZ, 2016). Na área de biomedicina, NPs magnéticas têm sido extensivamente investigadas para aplicações dentro do corpo humano (*in vivo*), como na aplicação direcionada de medicamentos (*targeted drug delivery*), hipertermia e como agentes de contraste para imagens de ressonância magnética nuclear, ou fora do corpo humano (*in vitro*), como a separação em fase sólida para isolar e concentrar elementos da matriz celular para fins de diagnóstico médico (TARTAJ et al., 2003; ASSA et al., 2016).

3.4. Fibras poliméricas incorporadas com NPs magnéticas: possíveis aplicações

A incorporação de NPs em fibras poliméricas formando materiais nanocompósitos tem sido estudada porque possibilita combinar as características dos dois elementos. A adição de NPs de prata, por exemplo, produz fibras com propriedades anti-microbianas (SELVARAJ; THANGAM; FATHIMA, 2018; E et al., 2019); o uso de NPs de óxido de titânio pode melhorar propriedades físicas da fibras (COSTA et al., 2016) e a incorporação de NPs de óxido de zinco permite a fabricação de nanofibras com atividade fotocatalítica (TISSERA et al., 2018), além da possibilidade de incorporar NPs carregadas com fármacos com aplicação localizada da fibra polimérica (CHEN; XU; HE, 2019). A adição das NPs pode ser feita diretamente na solução polimérica preparada para fiação ou por deposição sobre a fibra pronta para modificação da superfície (SU; DING; WEI, 2014).

A produção de *scaffolds* com propriedades magnéticas também tem sido amplamente estudada e visa, principalmente, a aplicação em técnicas de hipertermia magnética (aquecimento localizado por variação de campo magnético) (PIÑEIRO et al., 2015). A incorporação de NPs magnéticas em matrizes poliméricas biocompatíveis implica na possibilidade de se estimular o tecido vivo em recuperação com campo magnético externo, além das propriedades magnéticas auxiliarem no direcionamento e imobilização *in vivo* e sua anisotropia também pode auxiliar na eficiência do *scaffold* (BELLAMKONDA, 2006; YAN; FRESNAIS; BERRET, 2010). O seu emprego na forma de fibras, como um canal poroso, permite o fluxo de nutrientes e oxigenação, assim como a remoção de subprodutos celulares (CHEN et al., 2019; LI et al., 2019).

4 MATERIAIS E MÉTODOS

Para atingir os objetivos propostos, as etapas experimentais esquematizadas na Figura 10 foram desenvolvidas: síntese de NPs de óxido de ferro, revestimento das NPs com polímero PAA, implementação do equipamento, preparo de soluções poliméricas incorporadas com as NPs revestidas e fiação dessas soluções para obter fibras poliméricas, e, por fim a caracterização dos materiais.

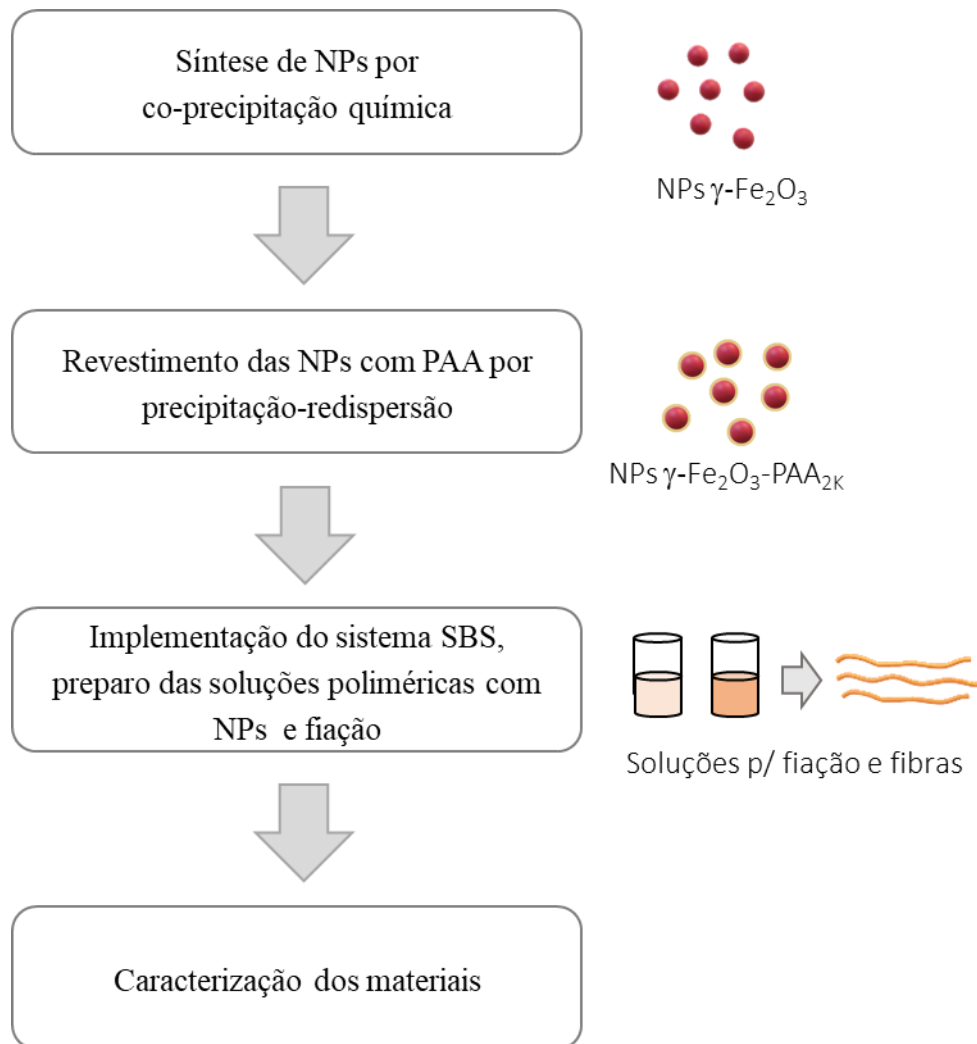


Figura 10: Esquema simplificado das etapas experimentais realizadas.

4.1. Materiais

A Tabela 1 apresenta os reagentes utilizados para a síntese, revestimento das nanopartículas e fabricação das fibras.

Tabela 1: Lista de reagentes e soluções.

Etapa experimental	Reagentes e soluções
1. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro	- Cloreto férrico hexahidratado ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Synth
	- Cloreto ferroso tetra hidratado ($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Sigma-Aldrich
	- Citrato de sódio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Synth
	- Nitrato férrico nona-hidratado ($\text{FeNO}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$) – P.A., Synth
	- Hidróxido de amônio 28 – 30 % (NH_4OH) – P.A., Vetec
	- Ácido nítrico 65 % (HNO_3) – P.A., Vetec
2. Revestimento das partículas de óxido de ferro	- Nanopartículas de óxido de ferro em dispersão aquosa
	- Poli(ácido acrílico) a $2000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PAA) – Sigma-Aldrich
	- HNO_3 65 % – P.A., Vetec
	- NH_4OH 28 – 30 % – P.A., Vetec
3. Fiação por sopro em solução	- Hexano ($\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$) – P.A., Neon
	- Clorofórmio (CHCl_3) – P.A., Synth
	- Acetona ($(\text{CH}_3)_2\text{CO}$) – P.A., Synth
	- Álcool isopropílico ($\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$) – P.A., Synth
	- Álcool etílico ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$) – P.A., Dinâmica
	- Álcool metílico (CH_3OH) – Comercial, Synth
	- Ácido acético glacial (CH_3COOH) – Comercial, Synth
	- Gelatina tipo B de pele bovina – Sigma-Aldrich
	- Poli(vinilpirrolidona) a $360000 \text{ g} \cdot \text{mol}^{-1}$ (PVP) – Sigma-Aldrich
- Nanopartículas de óxido de ferro revestidas com PAA	

A Tabela 2 apresenta os equipamentos e instrumentos utilizados para realização dos experimentos e caracterização dos materiais.

Tabela 2: Lista de equipamentos e instrumentos utilizados.

Equipamentos e Instrumentos	Localização
Sistema de fiação por sopro em solução	Laboratório de Materiais Poliméricos da EEIMVR
Sistema a vácuo para secagem de polímeros	
Medidor de pH	Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas da EEIMVR
Analizador de nanopartículas (NanoSight)	
Espectrofotômetro UV-Vis (Bel Engineering)	
Espectrômetro IV (Jasco)	Laboratório de Análises Químicas da EEIMVR
Microscópio Eletrônico de Varredura (EVO)	Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da EEMIVR
Analizador termogravimétrico (TA Instruments)	EMBRAPA Instrumentação
Zeta Sizer (Malvern)	Instituto de química – Universidade Estadual de Campinas

4.2. Métodos

4.2.1. Síntese de nanopartículas de óxido de ferro

As NPs foram sintetizadas segundo o método de Massart (BEE; MASSART; NEVEU, 1995). Preparou-se 50 mL de uma solução contendo íons ferro a partir de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e $\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ com concentração total de íons ferro igual a $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ e proporção de íons Fe^{2+} para Fe^{3+}

igual a 0,5. Adicionou-se massa de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ à solução de forma a obter a relação molar entre íons citrato e íons de ferro (R), definida pela Equação 2. Foram sintetizadas partículas com valores de R variando de 0 a 3 %. O cálculo usado para determinar a massa de sais de ferro e citrato de sódio estão no Apêndice A deste trabalho.

$$R = \frac{[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]}{[\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}]} \times 100\% \quad (\text{Equação 2})$$

Onde $[\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7^-]$, $[\text{Fe}^{2+}]$ e $[\text{Fe}^{3+}]$ correspondem a concentração de íons citrato, íons Fe^{2+} e Fe^{3+} , respectivamente, em mol.L^{-1} .

À solução de íons ferro sob agitação, adicionou-se lentamente 3,30 mL de NH_4OH 28 %. Utilizou-se um ímã de neodímio para separar o precipitado do sobrenadante e lavou-se o precipitado com 25 mL de água deionizada por duas vezes. Ao precipitado lavado, adicionou-se 5,30 mL de HNO_3 a $2,0 \text{ mol.L}^{-1}$ e manteve-se a solução sob agitação por 10 minutos. O precipitado foi novamente separado por decantação magnética e o sobrenadante removido. Por fim, adicionou-se ao precipitado 7,90 mL de $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ e manteve-se a solução sob agitação e aquecimento a 90°C durante 30 minutos. O precipitado obtido foi separado por decantação magnética e dispersado em aproximadamente 20 mL de água deionizada. O pH da dispersão obtida foi verificado por pHmetro devidamente calibrado.

4.2.2. Revestimento de nanopartículas de óxido de ferro

Dissolveu-se aproximadamente 2 g de PAA em 1000 mL de água deionizada acidificada com HNO_3 ($\text{pH} \approx 1,80$). Com um funil de separação, adicionou-se lentamente uma solução diluída de nanopartículas de maghemita com $R = 0,25\%$ (10 mL de nanopartículas em 990 mL de água deionizada acidificada) sobre a solução preparada de PAA, mantida sob lenta agitação magnética.

Ao final da adição, utilizou-se um ímã de neodímio para remover o precipitado obtido de forma a obter solução concentrada de nanopartículas (volume menor que 10 mL). O pH desta solução foi corrigido com NH_4OH até aproximadamente 9. A solução final foi colocada em diálise em meio alcalino por 16h para remover excesso de PAA.

4.2.3. Fiação por sopro em solução

A etapa de fiação por sopro em solução envolveu a implementação do sistema de fiação, o preparo das soluções poliméricas e a obtenção das fibras incorporadas com NPs de óxido de ferro.

a. Implementação do sistema de fiação

A técnica de fiação por sopro em solução foi implementada na EEIMVR com apoio de pesquisadores da Empresa Brasileira de Pesquisa Agropecuária (EMBRAPA), unidade Instrumentação. Para implementação e utilização da técnica, foi necessário realizar a aquisição e instalação dos sistemas que compõem o equipamento a nível laboratorial, conforme descrito a seguir

- Sistema de capilares: o sistema de bocais concêntricos acoplado a um manômetro para regular pressão do ar foi construído pela EMBRAPA Instrumentação;

- Ar comprimido: o professor responsável do Laboratório de Análises Térmicas da EEIMVR cedeu a utilização de um compressor de ar isento de óleo e equipado com filtro de umidade;

- Bomba de injeção: uma bomba de injeção (New Era Systems) foi adquirida;

- Coletores: Um coletor rotativo, constituído de cilindro metálico com controle de velocidade de rotação, foi construído com auxílio de técnicos de laboratório da EEIMVR, e um coletor estático foi adaptado com uso de suporte universal de laboratório e papel alumínio;

- Controle de umidade e temperatura: um aparelho desumidificador (Blue Air Relaxmedic), e termo higrômetro digital (Prolab) foram adquiridos comercialmente;

- Materiais de consumo: Seringas de vidro e plástico, mangueira resistente a solventes orgânicos e esferas de sílica gel foram adquiridos comercialmente.

O equipamento SBS foi montado em uma capela de exaustão para remoção rápida dos solventes volatilizados. A Figura 11 apresenta o equipamento montado e pronto para utilização.

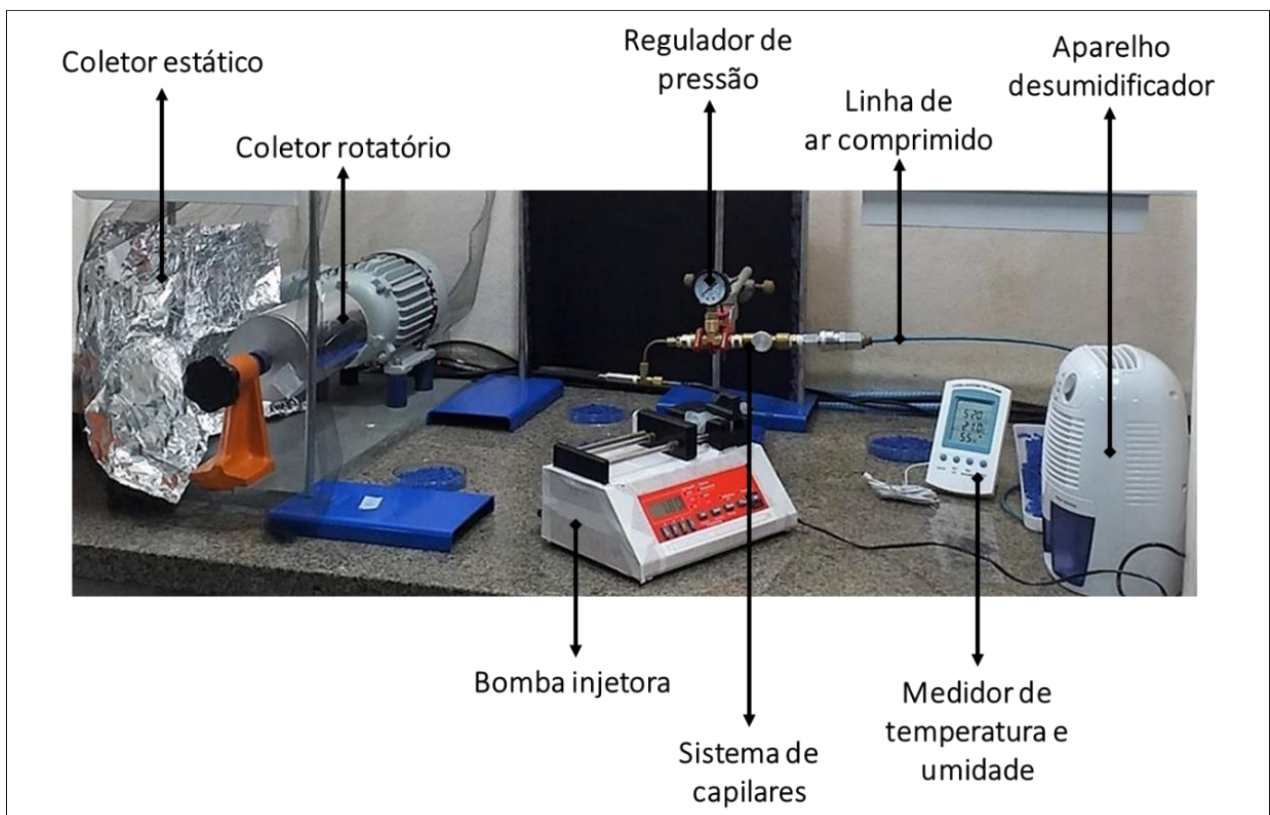


Figura 11: Sistema de fiação por sopro em solução utilizado para produção das fibras poliméricas. O compressor de ar não é mostrado na imagem. (Fonte: próprio autor).

b. Preparo das soluções poliméricas

A estabilidade das NPs como sintetizadas e revestidas foi testada em diferentes solventes orgânicos: hexano, clorofórmio, acetona, álcool isopropílico, álcool etílico, álcool metílico e ácido acético. Em frascos de vidro identificados para cada solvente, adicionou-se 1,00 mL do solvente e até 50 µL de NPs como sintetizadas ou revestidas. Observou-se o comportamento das misturas por 30 minutos.

Diversas soluções poliméricas foram preparadas para teste no sistema de fiação a fim de verificar a efetiva formação de fibras e evaporação dos solventes, qualidade das fibras formadas e parâmetros de processamento para posterior adaptação à incorporação das NPs. Todas as soluções foram preparadas dissolvendo-se os polímeros em ácido acético (dissolveu-se primeiro a gelatina e depois PVP) e posterior adição de metanol ou etanol. Para incorporação das NPs na solução polimérica, preparou-se soluções com 2,50 % m/v de gelatina e 6,00 % m/v de PVP em uma mistura de ácido acético a 95 % (em água) e metanol (proporção entre os solventes igual a 3 : 1 de ácido acético para metanol). As soluções foram preparadas da seguinte forma: pesou-se a massa necessária de gelatina e dissolveu-se em ácido acético com agitação magnética. Após completa dissolução da gelatina, adicionou-se a massa necessária de PVP, metade do volume necessário de metanol e manteve-se sob agitação magnética até completa dissolução. As partículas revestidas em solução aquosa foram dispersas separadamente no volume remanescente de metanol e essa mistura foi lentamente adicionada à solução polimérica em alíquotas de 100 µL com homogeneização mecânica entre cada adição.

A Tabela 3 apresenta uma lista representativa das soluções preparadas para teste contendo gelatina e PVP.

Tabela 3: Composição das soluções poliméricas preparadas para fiação no sistema SBS.

	Gelatina (% m/v)	PVP (% m/v)	Solvente 1	Solvente 2	Proporção Solv. 1 : Solv. 2
S1	-	7,0	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ OH	1 : 4
S2	3,0	5,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	1 : 3
S3	-	7,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	3 : 1
S4	3,0	5,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	3 : 1
S5	3,0	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	3 : 1
S6	3,0	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ OH	3 : 1
S7	3,0	7,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	3 : 1
S8	3,0	6,0	CH ₃ COOH 97 % *	CH ₃ OH	3 : 1
S9	3,0	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ OH	3 : 1
S10	2,5	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ CH ₂ OH	3 : 1
S11	2,5	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ OH	3 : 1
S12	2,5	6,0	CH ₃ COOH 95 %	CH ₃ OH	3 : 1
S13	2,5	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ OH	3 : 2
S14	3,0	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	4 : 1
S15	2,5	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ OH	4 : 1
S16	3,0	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	5 : 1
S17	3,0	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ OH	7 : 2
S18	3,0	6,0	CH ₃ COOH 93 %	CH ₃ CH ₂ OH	7 : 2
S19	3,0	6,0	CH ₃ COOH	CH ₃ OH	7 : 3
S20	2,5	6,0	CH ₃ COOH 95 %	CH ₃ OH	7 : 3

*Concentração de ácido acético (% v/v em água) diluído a partir do solvente comercial (teor de 99,5 % segundo fabricante).

Foram preparadas cinco soluções com massa de nanopartículas calculadas em relação à massa total de polímero (0; 1,00; 1,25; 1,50 e 1,70 % de NPs). A Figura 12 mostra as cinco soluções preparadas.



Figura 12: Soluções poliméricas preparadas para fiação. Concentração de NPs em relação a massa total de polímeros, da esquerda para a direita: 0; 1,00; 1,25; 1,50 e 1,70 % de NPs. (Fonte: próprio autor).

c. Obtenção de fibras incorporadas com NPs

Os parâmetros de processamento utilizados na fiação das cinco soluções descritas na Figura 12 (taxa de alimentação da solução, pressão de ar, distância entre agulha e coletor), assim como os parâmetros ambientais (umidade relativa do ar e temperatura) para cada solução estão listados na Tabela 4.

Tabela 4: Parâmetros utilizados na fiação por sopro para obtenção das fibras poliméricas.

Concentração de NPs (%)	Taxa de alimentação (mL/h)	Pressão do ar (kg/cm²)	Distância agulha-coletor (cm)	Umidade relativa (% H₂O)	Temperatura (°C)
0	1,70	1,00	35	50	23,2
1,00	1,80	1,00	30	57	20,9
1,25	1,80	1,00	35	51	22,5
1,50	1,80	1,00	25	58	21,0
1,70	1,80	1,00	28	55	21,2

Todas as amostras foram coletadas em papel alumínio posicionado sobre um coletor cilíndrico rotatório atuando com velocidade de rotação de 180 rpm e sobre papel alumínio posicionado atrás do coletor rotativo (coletor estático), como ilustrado na Figura 12.

4.3. . Caracterização dos materiais

4.3.1. Análise por rastreamento de nanopartículas e potencial Zeta

O diâmetro das partículas como sintetizadas e revestidas foi determinado com a técnica de análise por rastreamento de nanopartículas (NTA, do inglês *Nanoparticle Tracking Analysis*) com o instrumento NanoSight LM20 (NanoSight / Malvern Paranalytical) localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas da EEIMVR. Foram registrados três vídeos de 30 segundos para cada amostra devidamente diluída com aplicação de laser vermelho (635 nm), estimando-se intervalo de 40 a 100 partículas por imagem, polidispersidade média e temperatura e viscosidade registradas durante cada análise. A partir dos vídeos registrados, foram obtidos dados para construção das curvas de distribuição de tamanhos com o software NTA 2.3 Analytical, assim como os valores já processados de média, moda e desvio padrão para cada análise.

As medidas de potencial Zeta foram realizadas no aparelho Zetasizer Nano-ZS (Malvern Instrumentos Ltd.) localizado no Instituto de Química da Universidade Estadual de Campinas. A temperatura de análise foi de 25 °C.

4.3.2. Espectrofotometria UV-Vis

Preparou-se onze soluções (A – K) com concentrações conhecidas e crescente de NPs não revestidas, R = 0,25 %, a partir de amostra previamente seca em sistema de alto vácuo. O espectro na região do UV-Vis de cada solução foi obtido por varredura de 200 a 900 nm em

espectrofotômetro de feixe único Bel UV-M51 (Bel Engineering) localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas da EEIMVR. Utilizou-se cubetas de quartzo com caminho óptico de 10 mm e os dados foram registrados com o software UV-Professional 2 (Bel Engineering).

Os valores de absorvância obtidos em 340 nm foram utilizados para construção de curva analítica, conforme a Lei de Beer-Lambert (Equação 2):

$$A = abc \quad \text{(Equação 3)}$$

Onde “A” corresponde à absorvância (adimensional), “a” consiste na absorvidade ($L \cdot g^{-1} \cdot cm^{-1}$), “b” é o caminho óptico percorrido (cm) e “c” corresponde à concentração da amostra ($g \cdot L^{-1}$).

4.3.3. Espectroscopia no infravermelho

O espectro na região do infravermelho da nanopartícula não revestida, dos polímeros PVP e gelatina e das fibras produzidas foram registrados com o espectrômetro FT/IR 4700 (Jasco), localizado no Laboratório de Análises Químicas da EEMIVR, utilizando-se pastilha de brometo de potássio (KBr). Foi realizada varredura de 400 a 4000 cm^{-1} para cada amostra, com resolução de 4 cm^{-1} . Os dados foram registrados em termos de transmitância com o software Spectra ManagerTM (Jasco).

4.3.4. Microscopia eletrônica de varredura

Foram obtidas imagens das fibras poliméricas no Microscópio Eletrônico de Varredura Carlz Zeiss EVO MA10, localizado no Laboratório Multiusuário de Microscopia Eletrônica da

EEIMVR. O diâmetro das fibras foi analisado por processamento de imagens com aumento entre 1000 e 2000 vezes, utilizando-se no mínimo 150 medições realizadas no software Image J (National Institute of Health, USA).

4.3.5. Análise termogravimétrica

As curvas termogravimétricas dos polímeros gelatina e PVP foram obtidas com o analisador termogravimétrico SDT-Q600 (Thermal Analysis Instruments) localizado no Laboratório Multiusuário de Análises Térmicas da EEIMVR e as curvas de duas amostras de fibras, com 0 e 1,70 % de NPs, foram obtidas no analisador Q500 (Thermal Analysis Instruments) localizado no laboratório da EMBRAPA Instrumentação (São Carlos-SP). As análises foram feitas em atmosfera inerte com gás nitrogênio a um fluxo de 40 e 60 mL/min na balança e amostra, respectivamente, para aquecimento de 25 a 700 °C sob taxa de 10 °C/min. Utilizou-se de 10 a 12 mg de amostra para as análises. Os dados coletados foram processados com o software TA Universal Analysis 2000.

5 RESULTADOS E DISCUSSÕES

5.1. Caracterização das NPs de óxido de ferro

5.1.1. Tamanho e carga superficial das partículas

A carga superficial das partículas como sintetizadas, em $\text{pH} \approx 2$, foi analisada previamente ao procedimento de revestimento e registrada em termos de potencial Zeta, que indica a magnitude de atração ou repulsão eletrostática existente entre partículas no meio em que elas se encontram (MALVERN PARANALYTICAL, 2019). Registrou-se o potencial Zeta para partículas sintetizadas com quantidades variáveis de citrato de sódio para fins de comparação e os resultados obtidos estão listados na Tabela 5.

Tabela 5: Valores de potencial zeta obtidos experimentalmente para as nanopartículas sintetizadas com quantidades crescentes de citrato de sódio, dada em termos de R.

R (%)	Potencial Zeta (mV)
0	+ 43,8
0,25	+ 43,4
0,50	+ 41,1
1,00	+ 37,1
2,00	+ 40,1
3,00	+ 37,7

Observa-se que, para todas as amostras analisadas, o potencial zeta apresentou valores absolutos por volta de 40 mV, indicando que em meio altamente ácido ($\text{pH} \approx 2$) existe repulsão considerável entre as partículas e tendência em mantê-las dispersas (FRESNAIS et al., 2013; ALVES et al., 2016). Para todas as amostras, observou-se potencial Zeta positivo, possivelmente com íons nitrato (NO_3^-), provenientes do ácido nítrico, e íons citrato adsorvidos na superfície

(FRESNAIS et al., 2013). De fato, observa-se que ao aumentar a concentração de citrato de sódio usado na síntese, o potencial zeta tende a diminuir ligeiramente; por outro lado, o aumento da concentração de citrato de sódio não afeta significativamente a carga superficial das partículas. Assim, tendo em vista que a presença de íons citrato pode auxiliar a manter as partículas estáveis e que o aumento de sua concentração não afeta significativamente a estabilidade e carga superficial, optou-se por prosseguir os experimentos com a menor quantidade de citrato empregada ($R = 0,25 \%$).

O diâmetro das partículas como sintetizadas ($R = 0,25\%$) foi analisado por meio de rastreamento de nanopartículas. A Figura 13 mostra as curvas de distribuição de tamanhos de partículas e os valores médios resultantes do tratamento de dados (diâmetro médio, moda e desvio padrão das medidas) estão resumidos na Tabela 6.

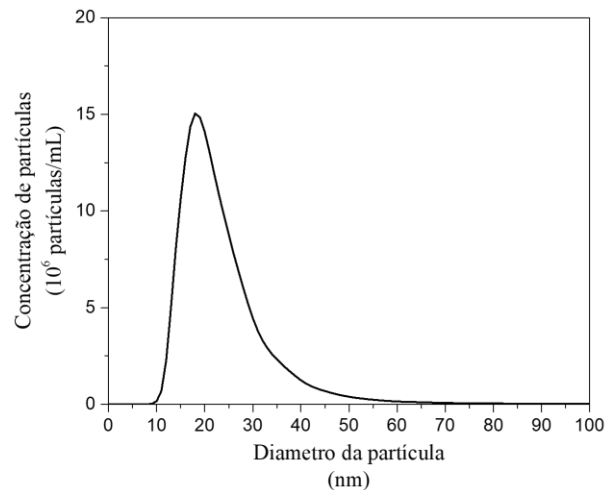


Figura 13: Curva de distribuição de tamanhos de partículas para NPs como sintetizadas.

Tabela 6: Valores referentes ao diâmetro das NPs obtidos no tratamento dos dados de análise por rastreamento de nanopartículas.

Média (nm)	Moda (nm)	Desvio padrão (nm)
24,00	18,33	9,67

A análise por rastreamento de nanopartículas mostrou que, de fato, as partículas sintetizadas apresentaram diâmetros em escala nanométrica e, de acordo com os valores críticos reportados por Krishnan e colaboradores (2010), devem apresentar comportamento superparamagnético pois apresentam diâmetro menor que 30 nm (KRISHNAN, 2010; MAJETICH; WEN; MEFFORD, 2013). Na curva de distribuição de tamanhos, observa-se distribuição monomodal e consideravelmente uniforme, coerente com o baixo valor de desvio padrão determinado na análise dos dados.

O potencial Zeta discutido anteriormente demonstrou que as NPs são estáveis em pH ácido, uma vez que, nesta condição, apresentaram potencial zeta acima de + 40 mV. Por outro lado, um teste qualitativo, ilustrado na Figura 14, mostrou que as NPs coagulam e precipitam quando o pH é elevado. Assim, foi realizado o procedimento de precipitação-redispersão para revestir as NPs sintetizadas com o polímero PAA e aumentar a estabilidade das partículas em meios complexos.

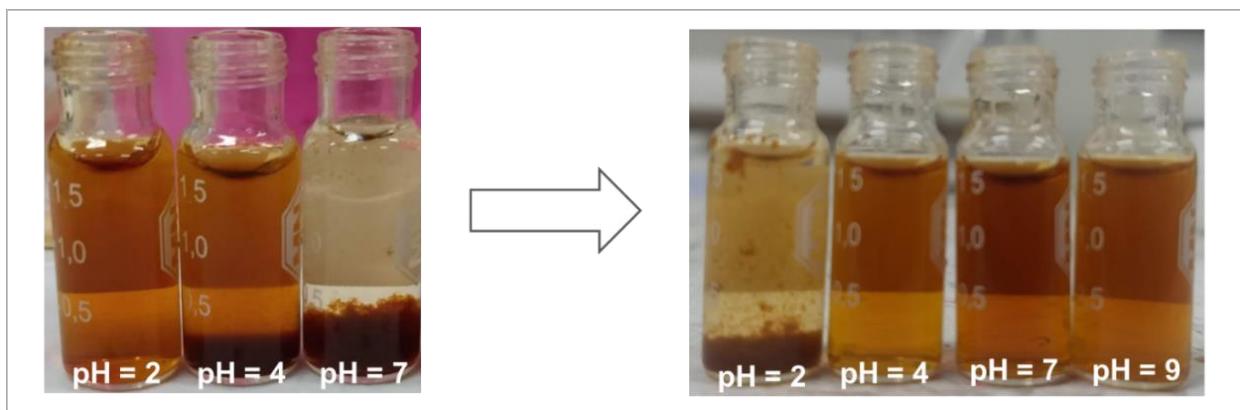


Figura 14: Representação qualitativa do comportamento das NPs não revestidas (à esquerda) e revestidas (à direita) em diferentes pH. (Fonte: próprio autor)

A adição lenta da solução diluída de NPs à solução de polímero em pH = 2 provocou precipitação macroscópica: sob agitação durante o procedimento, a mistura apresentou turbidez e, após repouso, ocorreu sedimentação do precipitado. A adição de NH_4OH ao precipitado isolado

resultou na redispersão espontânea das nanopartículas, produzindo solução concentrada de partículas individualmente revestidas por PAA, estáveis em uma faixa de pH (4 a 10) e com íons amônio (NH_4^+) possivelmente atuando como contra-íons para íons acrilatos (CH_2CHOO^-) (FRESNAIS et al., 2013; GUIBERT et al., 2015). A etapa final de diálise remove da solução possíveis cadeias poliméricas que não reagiram (GUIBERT et al., 2015).

O método de precipitação-redispersão é um procedimento amplamente estudado e aplicado para revestimento de NPs, produzindo partículas altamente estáveis e com carga superficial negativa devido a característica de poliânion do polímero PAA (BERRET, 2007; FRESNAIS et al., 2013).

5.1.2. Espectrofotometria UV-Vis

Os espectros na região UV-Vis registrados e a curva analítica construída são mostrados na Figura 15. Para construção da curva analítica, considerou-se os dados de absorbância em 340 nm e foram desconsideradas as soluções J e K. A

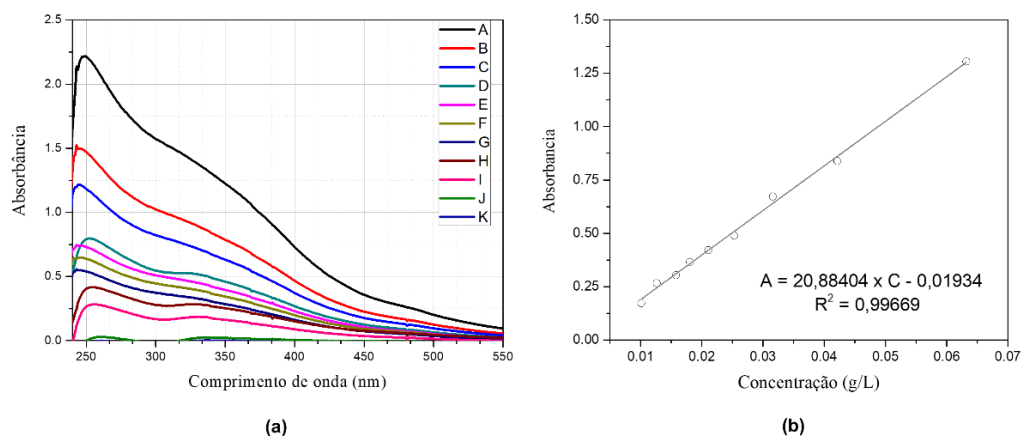


Figura 15: (a) Espectros UV-Vis para soluções de NPs identificadas de A – K; (b) Curva analítica construída, com coeficiente de correlação linear (R^2) = 0,99669.

A curva analítica foi utilizada para estimar a concentração de NPs revestidas, em g/L, e calcular o volume necessário para preparo das soluções poliméricas. O revestimento realizado produziu NPs dispersas em solução aquosa com concentração máxima de 37,89 g/L.

5.1.3. Espectroscopia no infravermelho

A Figura 16 mostra o espectro no infravermelho registrado para NPs não revestidas.

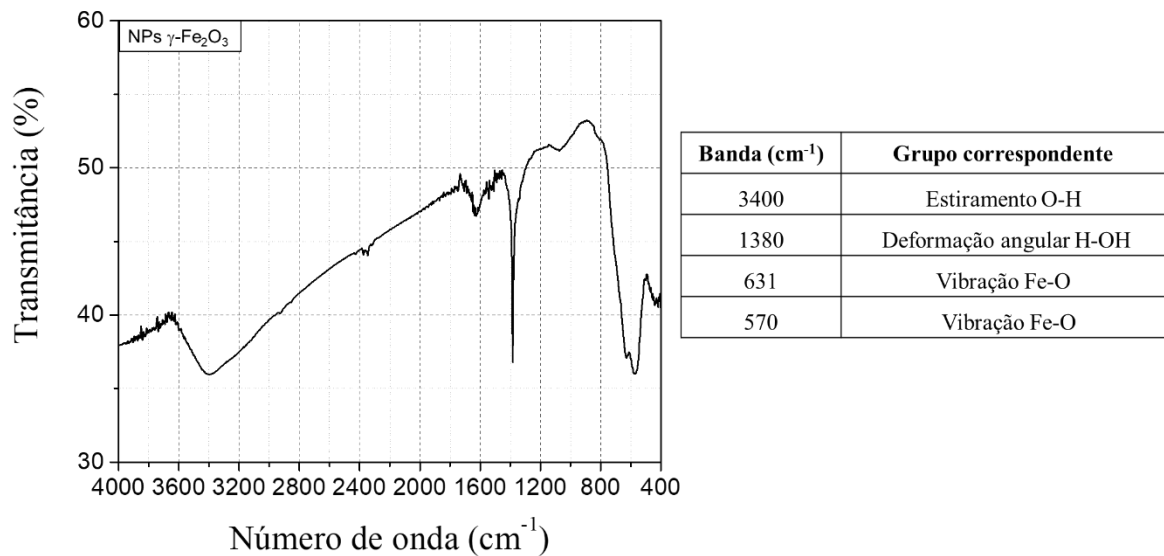


Figura 16: Espectro no IV para as NPs não revestidas com bandas relevantes identificadas.

Observa-se bandas significativas em 570 cm⁻¹ e 631 cm⁻¹, associadas à vibração da ligação Fe-O (KLOTZ et al., 1999; BANDHU et al., 2015; SHAYAN; MIRZAYI, 2015), além de banda estreita em 1380 cm⁻¹ e larga banda por volta de 3400 cm⁻¹, relacionados à deformação angular O-H e estiramento da ligação O-H de grupos hidroxilas (-OH) devido à presença de água adsorvida (SILVERSTEIN; WEBSTER; KIEMLE, 2005; BANDHU et al., 2015). É importante ressaltar a diferença entre o espectro obtido para a nanopartícula sintetizada e o reportado na literatura para magnetita e hematita: a vibração da ligação Fe-O para magnetita aparece em bandas em 580 e 400

cm^{-1} (CAMPOS et al., 2015; ALVES et al., 2016) e a vibração dessa ligação para hematita aparece por volta de 560 e 470 cm^{-1} (SHAYAN; MIRZAYI, 2015). Segundo Klotz et al. (1999), picos por volta de 570 e 630 cm^{-1} indicam a presença de maghemita parcialmente cristalizada e pouco ordenada (KLOTZ et al., 1999).

5.2. Obtenção das fibras poliméricas

O procedimento de incorporação das NPs na solução polimérica e, conseqüentemente, nas fibras, envolveu a escolha de solvente e polímero adequados, além de determinação da concentração do polímero e combinação e proporção de solventes para produção de fibras.

Para o ajuste do solvente, a compatibilidade e estabilidade das partículas como sintetizadas e revestidas foi avaliada em diversos solventes orgânicos. Observou-se boa compatibilidade das partículas revestidas com solventes polares (álcoois, acetona e ácido acético) e separação de fases nos solventes menos polares (hexano e clorofórmio). As partículas como sintetizadas são estáveis em meio muito ácido, com pH por volta de 2, e não apresentaram estabilidade nos solventes orgânicos. Assim, o revestimento com PAA foi utilizado como estratégia de estabilização das partículas para incorporação na solução polimérica.

Definidos os solventes compatíveis com as NPs revestidas, avaliou-se quais polímeros poderiam ser utilizados nos solventes adequados e optou-se por investigar a formação de fibras da mistura gelatina e PVP em diferentes concentrações e solventes, como mostrado anteriormente na Tabela 3.

A produção de fibras de gelatina, principalmente por eletrofiação, tem sido reportada para fabricação de *scaffolds* devido a biocompatibilidade, biodegradação, semelhanças com o colágeno e baixo custo desse polímero, e a combinação de gelatina com polímeros sintéticos possibilita a

melhora das propriedades físico-químicas da solução polimérica e o processamento para produção de fibras (YANG; LI; NIE, 2007; SELL et al., 2009; AN et al., 2010; LIU et al., 2017). O PVP é um polímero sintético já explorado na fabricação de fibras por SBS e que apresenta biocompatibilidade, baixa toxicidade, considerável adesão a substratos, solubilidade em água e diversos solventes orgânicos, além de baixo custo comparado a outros polímeros sintéticos (CENA et al., 2018). O PVP também é conhecido por ser um excelente regular das propriedades reológicas da solução polimérica, formando matriz favorável para obtenção de compósitos e blendas (YANG et al., 2004; CHUANGCHOTE; SAGAWA; YOSHIKAWA, 2009). A combinação PVP/gelatina é ainda pouco investigada na literatura, fator que também motivou a escolha dessa mistura.

A solução polimérica contendo gelatina a 2,5 % m/v e PVP a 6,0 % m/v em ácido acético 95 % e metanol, proporção de solventes 3 : 1, (S12, descrita na Tabela 3) foi avaliada como melhor alternativa para produção de fibras com NPs de óxido de ferro incorporadas para este trabalho, em função da eficiência observada no processo de fiação, da qualidade das fibras obtidas e da facilidade em incorporar as NPs na solução polimérica. O solvente ácido acético foi utilizado por ser capaz de dissolver os dois polímeros; a adição de água em pequena quantidade foi necessária para completa dissolução da gelatina e o solvente metanol foi utilizado por sua maior facilidade em dissolver o polímero PVP quando comparado aos outros álcoois disponíveis e por apresentar alta pressão de vapor, isto é, volatilidade adequada para combinação com ácido acético. A proporção de solventes utilizada foi definida através de testes de fiação e avaliação da eficiência no ajuste dos parâmetros.

As observações feitas em relação à evaporação dos solventes, formação de fibras e qualidade das fibras formadas nessa etapa estão resumidas na Tabela 7 a seguir.

Tabela 7: Características da fiação e qualidade das fibras para soluções com diferentes concentrações de polímeros e proporção de solventes (dados das soluções na Tabela 3).

Observações experimentais	
S1	Formação de fibras leves com gotas no coletor; formação de cone instável na fiação
S2	Formação de cone e fio, muitas gotas no coletor, não foi possível coletar fibras
S3	Formação de fibras; gotas e <i>beads</i> na imagem de MEV
S4	Formação de fibras
S5	Formação de fibras
S6	Ocorreu formação de fibras; cone instável durante fiação
S7	Formação de fibras
S8	Formação de fibras com gotas de solvente no coletor
S9	Formação de fibras leves, difíceis de coletar
S10	Formação de fibras com muitas gotas; secagem do solvente ineficiente
S11	Formação de fibras com muitos defeitos (<i>beads</i>)
S12	Formação de fibras
S13	Formação de fibras com muitos defeitos
S14	Evaporação ineficiente do solvente e cone instável; não foi possível coletar fibras
S15	Evaporação ineficiente do solvente e cone instável; não foi possível coletar fibras
S16	Evaporação ineficiente do solvente e cone instável; não foi possível coletar fibras
S17	Cone instável durante a fiação; ocorreu formação de fibras com gotas grandes no coletor
S18	Cone instável durante a fiação; evaporação ineficiente do solvente
S19	Evaporação ineficiente do solvente (ponta da agulha secava com frequência)
S20	Formação de fibras

As NPs foram adicionadas as soluções poliméricas em pequenas quantidades, com valor máximo de concentração igual a 1,70 % m/m (em relação a massa total de polímero), equivalente a 1,47 g/L de NPs. A adição de maiores quantidades de NPs levou a formação de solução turva, indicando a precipitação de material e perda da distribuição homogênea das NPs na solução polimérica.

Por fim, foram produzidas fibras com quantidades variáveis de NPs de óxido de ferro, de 0 a 1,70 % m/m, e os materiais obtidos foram caracterizados por espectroscopia no infravermelho, microscopia eletrônica de varredura e análise termogravimétrica. A Figura 17 mostra exemplos da fibra polimérica coletada em papel alumínio na forma de manta.



Figura 17: Amostras das fibras produzidas e coletadas em papel alumínio com (a) 1,00 e (b) 1,70 % de NPs incorporadas. (Fonte: próprio autor)

5.3. Caracterização das fibras poliméricas

5.3.1. Espectroscopia no infravermelho

Foram registrados os espectros no IV para os polímeros constituintes das fibras e para as cinco amostras de fibras coletadas a fim de caracterizar a composição química das fibras.

O espectro para o polímero PVP é mostrado na Figura 18. Nele, destacam-se as bandas em 1655 cm^{-1} , associado ao estiramento da ligação C=O no anel, em 1292 cm^{-1} , relacionada à vibração da ligação C-N e bandas em 1455 e 1422 cm^{-1} , característicos do grupo pirrolidinil (derivado da pirrolidina, amina cíclica com anel contendo quatro átomos de carbono) (LIU et al., 2008; BHAVSAR; TRIPATHI, 2017). Podem ser destacados ainda uma larga banda em 3449 cm^{-1} , associada ao estiramento da ligação O-H de grupos hidroxila provenientes de água adsorvida e bandas em 2923 , 1460 e 650 cm^{-1} , relacionados ao estiramento da ligação C-H do grupo CH_2 , à deformação angular nos grupos CH_2 e à deformação angular de C-H, respectivamente (KOCZKUR et al., 2015; BHAVSAR; TRIPATHI, 2017).

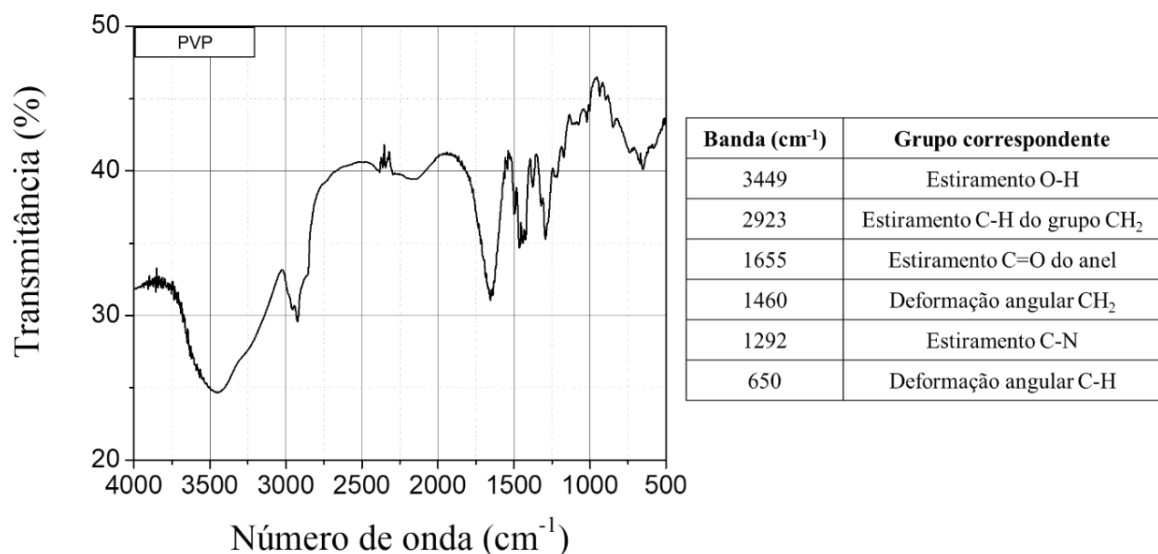


Figura 18: Espectro no IV para o polímero PVP com bandas significativas identificadas na tabela à direita.

A gelatina, diferente do PVP, é um polímero constituído de uma mistura heterogênea de fragmentos de polipeptídeos e seu espectro no infravermelho, mostrado na Figura 19, fornece informações sobre a vibração das ligações peptídicas e a estrutura secundária da proteína, apresentando até nove bandas características, embora a interpretação de todas seja altamente complexa e pouco prática (KONG; YU, 2007; DAS et al., 2017).

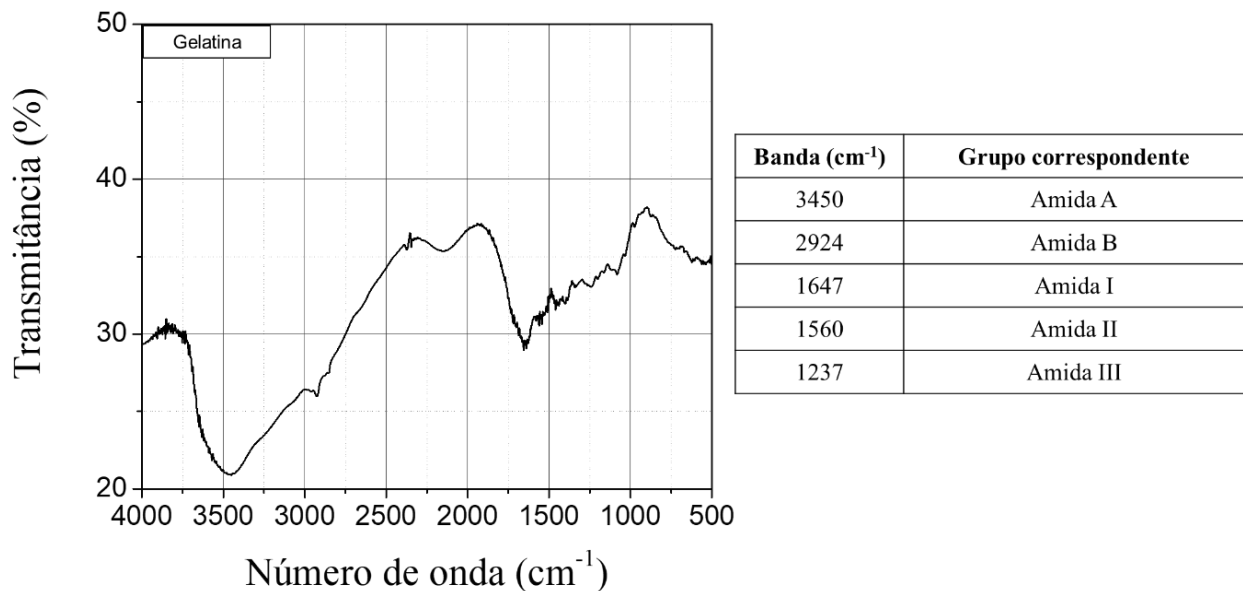
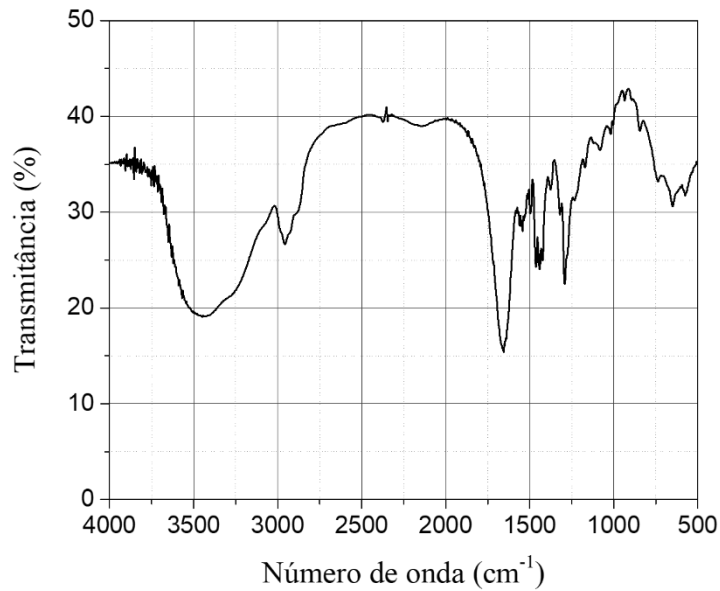


Figura 19: Espectro no IV para o polímero gelatina com bandas significativas identificadas na tabela à direita.

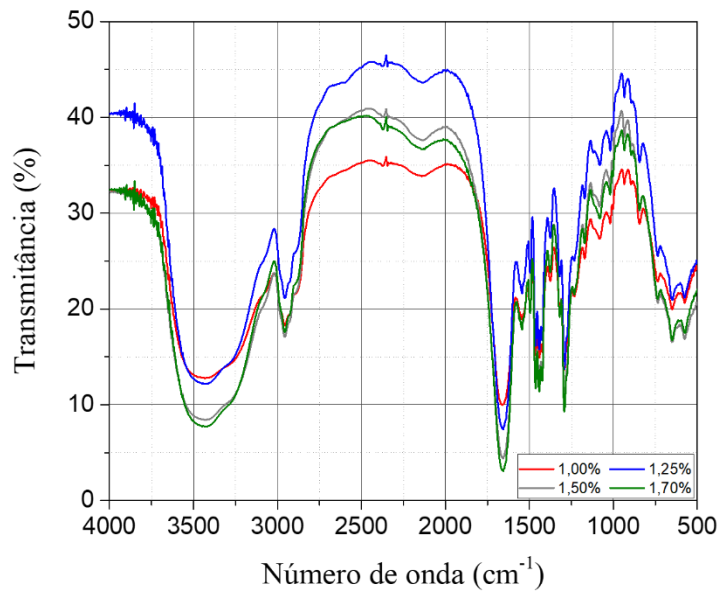
A banda Amida I corresponde ao estiramento C=O das ligações peptídicas; as bandas Amida II e Amida III estão ambas relacionadas ao estiramento C-N e deformação angular N-H no plano. Na região de maior número de onda, encontram-se as bandas Amida A e B; A primeira corresponde ao estiramento da ligação N-H acoplada com ligações de hidrogênio e a segunda ao estiramento assimétrico da ligação C-H de carbonos sp^2 (KONG; YU, 2007; DAS et al., 2017; AHMAD et al., 2018). Deve-se considerar ainda a presença de água adsorvida no material: assim, a banda larga localizada por volta de 3450 cm^{-1} pode apresentar contribuição do estiramento da

ligação O-H. O espectro experimental obtido para a gelatina está em acordo com o reportado na literatura (AHMAD et al., 2018).

Os espectros no infravermelho para todas as fibras analisadas são mostrados na Figura 20.



(a)



(b)

Figura 20: Espectro no IV para (a) fibra de PVP e gelatina sem incorporação de NPs e (b) fibras de PVP e gelatina com concentração crescente de NPs.

Observa-se que os espectros das cinco fibras produzidas apresentam formato e bandas semelhantes, indicando que a composição geral das fibras não foi alterada apesar de obtidas a partir de soluções preparadas separadamente. Observa-se bandas significativas por volta de 3450, 2950, 2920 (formato de “ombro”) e 1660 cm^{-1} , compatíveis com os que foi observado nos materiais poliméricos precursores. Ainda, não foi possível identificar a presença de NPs nas fibras devido à baixa concentração adicionada em relação ao total do material. Para identificação precisa das NPs nas fibras produzidas, sugere-se a realização de microscopia eletrônica de transmissão.

5.3.2. Microscopia eletrônica de varredura

As imagens de MEV foram utilizadas para determinar o diâmetro médio de cada fibra produzida. Os tamanhos obtidos estão resumidos na Tabela 8 e as Figuras 21 a 23 apresentam imagens com aumento de 3000 para cada amostra vezes e as curvas de distribuição de tamanhos obtidas.

Tabela 8: Diâmetros médios das fibras e desvios associados obtidos ao aplicar a distribuição normal aos histogramas construídos.

Concentração de NPs (%)	Diâmetro médio (nm)	Desvio padrão
0	415,21	100,76
1,00	328,26	106,45
1,25	432,91	96,87
1,50	287,90	84,79
1,70	353,66	123,93

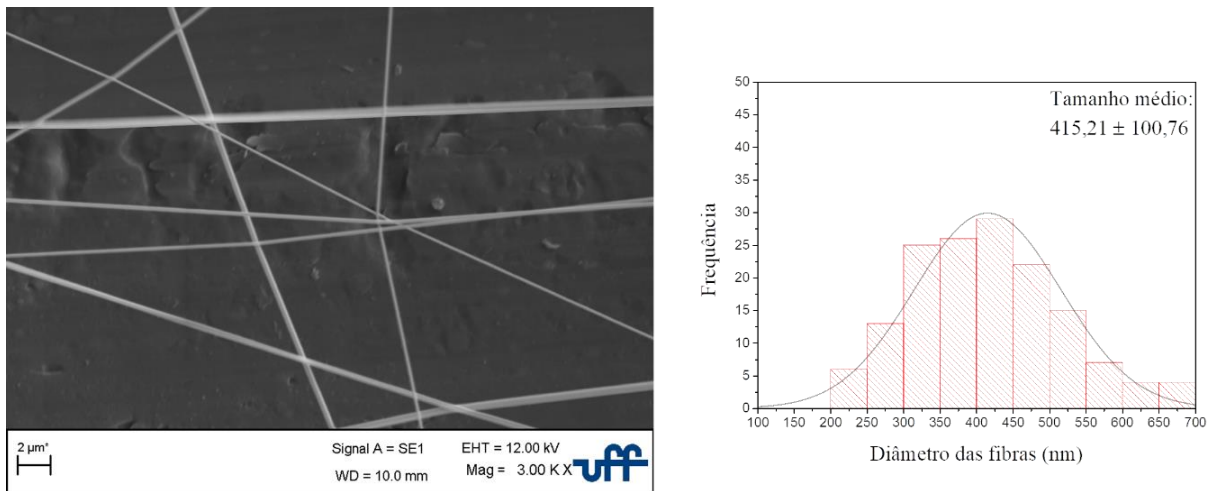


Figura 21: Imagem de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para as fibras sem adição de NPs.

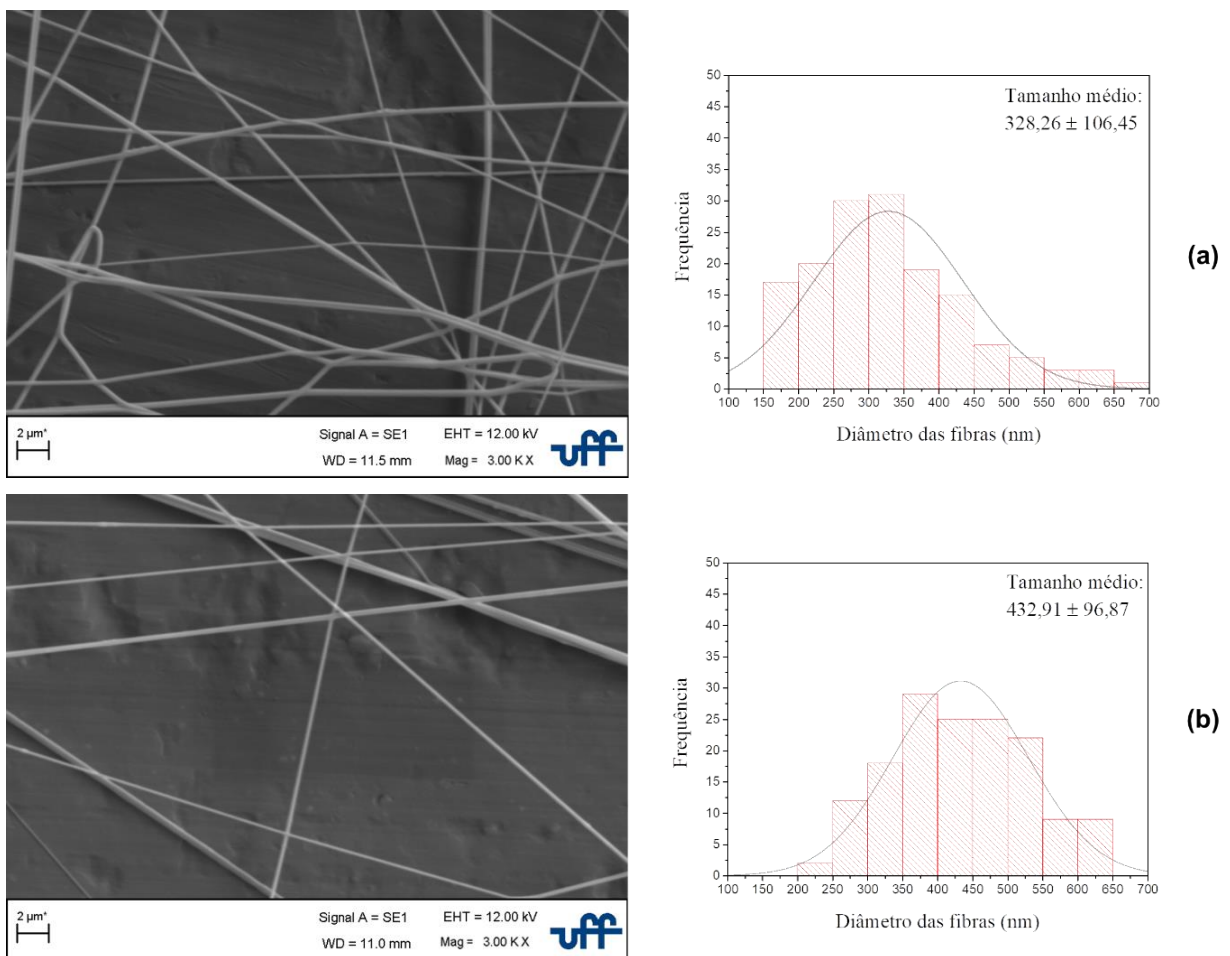
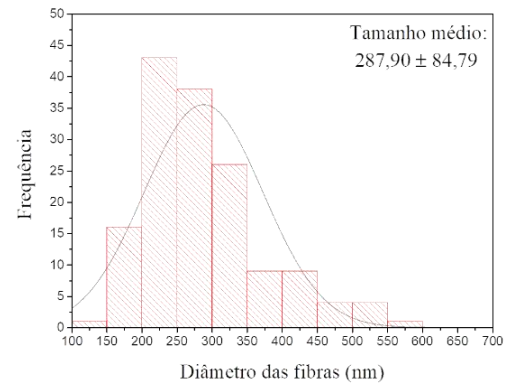
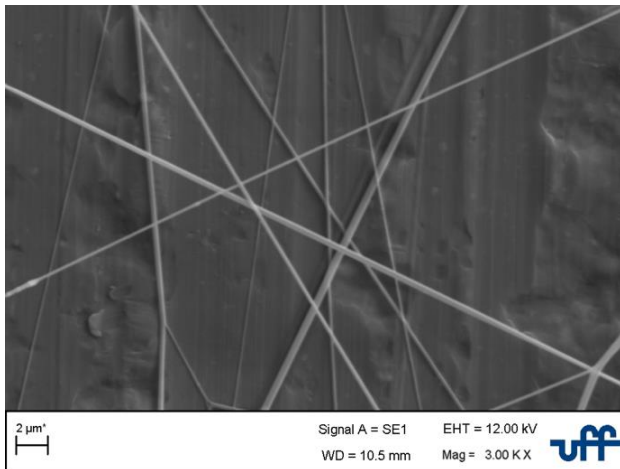
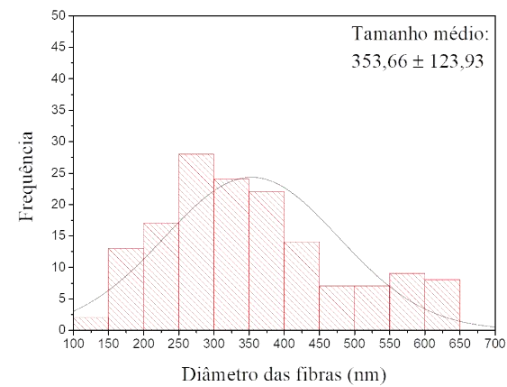
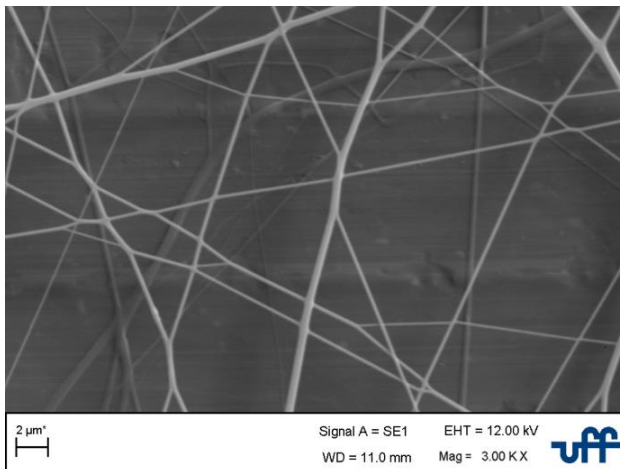


Figura 22: Imagens de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para fibras com (a) 1,00 % m/m de NPs e (b) 1,25 % m/m de NPs incorporadas.



(a)



(b)

Figura 23: Imagens de MEV com aumento de 3000x (à esquerda) e distribuição de diâmetros (à direita) para fibras com (a) 1,50 % m/m de NPs e (b) 1,70 % m/m de NPs incorporadas.

Foram produzidas fibras em escala sub-micrométrica com tamanhos variando entre 288 e 415 nm. Observou-se que a incorporação de NPs não afeta o diâmetro das fibras de forma uniforme, isto é, adição de maior quantidade de partículas não ocasionou aumento ou redução no tamanho das fibras. Por outro lado, a incorporação de NPs afetou significativamente a uniformidade da distribuição de tamanhos.

5.4. Análise termogravimétrica

A análise termogravimétrica foi realizada para verificar o comportamento térmico das fibras produzidas e a influência da adição de NPs de óxido de ferro. A Figura 24 mostra os gráficos de perda de massa em função da temperatura (TG) e a derivada primeira da perda da massa em função da temperatura (DTG) para duas amostras de fibras, e a Tabela 9 resume os dados da análise termogravimétrica. Os gráficos TG com detalhamento das etapas e faixas de temperatura encontram-se no Apêndice B deste trabalho.

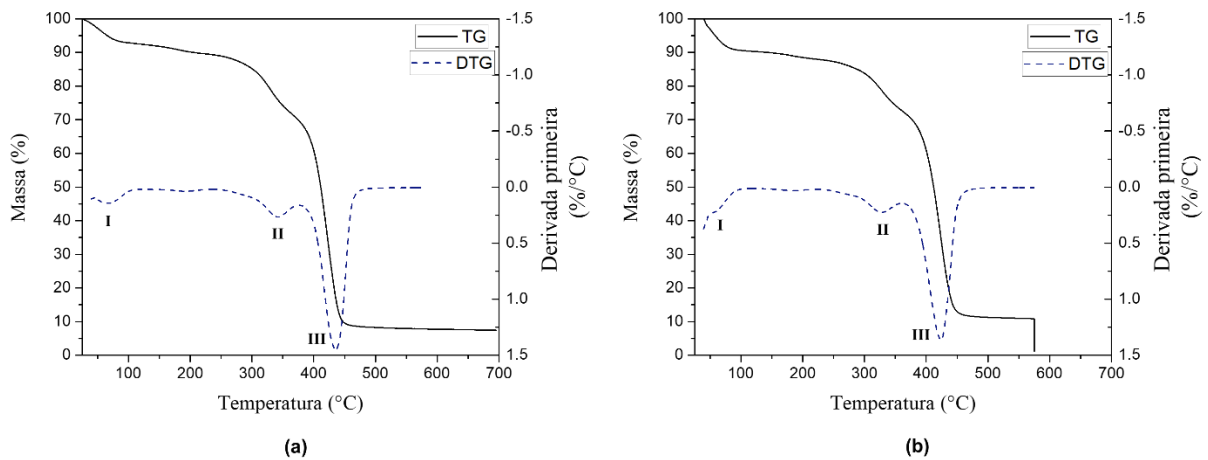


Figura 24: Curvas de perda de massa em função da temperatura (linha contínua) e respectiva derivada primeira (linha tracejada) para análise TGA registrada em atmosfera inerte de fibras com (a) 0 % de NPs e (b) 1,70 % de NPs.

Tabela 9: Dados resumidos da análise termogravimétrica para as etapas de degradação II e III, incluindo Tonset, perda de massa (Δm) e temperatura na taxa máxima de perda de massa (T_D).

	II			III		
	Tonset (°C)	Δm (%)	T_D (°C)	Tonset (°C)	Δm (%)	T_D (°C)
0 %	306	13,30	329	402	65,25	423
1,70 %	304	11,60	327	401	62,16	424

A degradação térmica dos polímeros gelatina e PVP puros ocorre a partir de 250 e 330 °C, respectivamente (SALLES; LOMBELLO; D'ÁVILA, 2015; NIEHUES, 2015). Com a combinação dos dois polímeros, a perda de massa ocorre em três etapas distintas, como pode ser observado nas curvas DTG da Figura 24: a primeira (I) corresponde à evaporação de água e vai até aproximadamente 100 °C; a segunda (II), com pico da derivada por volta de 330 °C, corresponde a degradação da gelatina e a última (III), com pico da derivada próximo de 420 °C, corresponde a etapa de degradação do PVP.

O comportamento térmico do material sofreu pouca influencia da adição de NPs: os valores de Tonset e TD são semelhantes e a perda de massa foi ligeiramente menor em cada etapa para a amostra com NPs. Por outro lado, pode-se observar que a amostra com NPs incorporadas apresenta maior massa residual: a 550 °C, a amostra sem NPs apresentou 7,95 % de resíduo e a amostra com NPs apresentou 10,92 %, ou seja, uma diferença de quase 3 %; este resultado é um indicativo da presença de material inorgânico que persiste após degradação da matriz polimérica.

6 CONSIDERAÇÕES FINAIS

O sistema de fiação por sopro em solução foi implementado na EEIMVR com a instalação dos equipamentos necessários (sistema de capilares, bomba de injeção e coletor rotativo) e a adaptação do compressor de ar já existente na Escola. No desenvolvimento deste trabalho, algumas adaptações também foram implementadas conforme necessidade observada no decorrer da fiação, como o coletor estático utilizando suportes universais de laboratório e a utilização de sílica e desumidificador durante a fiação.

A produção das fibras poliméricas propostas foi realizada para cinco diferentes concentrações de nanopartículas incluídas nas soluções poliméricas. Para isso, os procedimentos de co-precipitação química e precipitação-redispersão foram aplicados na síntese e revestimento das partículas, comprovando-se a obtenção de material em escala nanométrica por análise por rastreamento de nanopartículas e apto ao revestimento com poli(ácido acrílico), de acordo com o potencial zeta obtido. Observou-se que as partículas revestidas apresentaram estabilidade em uma faixa de pH, de 4 a 10, possibilitando seu uso no preparo das soluções poliméricas. A avaliação dos solventes e concentração de polímeros para as soluções poliméricas foi também etapa essencial do trabalho, onde os parâmetros de fiação, formação de fibras e qualidade das fibras produzidas foram avaliados a fim de determinar a melhor combinação para obtenção das fibras propostas.

Por fim, fibras poliméricas foram produzidas a partir de soluções de gelatina e PVP incorporadas com NPs de óxido de ferro. As fibras obtidas foram caracterizadas em relação à sua composição química, tamanho médio e comportamento térmico. As fibras poliméricas obtidas apresentaram composição química homogênea, diâmetro em escala submicrométrica e a combinação de materiais apresentou comportamento térmico superior ao dos polímeros isolados.

REFERÊNCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- AHMAD, T. et al. Characterization of Gelatin from Bovine Skin Extracted Using Ultrasound Subsequent to Bromelain Pretreatment. **Food Hydrocolloids**, v. 80, p. 264–273, 2018.
- AHMED, F. E.; LALIA, B. S.; HASHAIKEH, R. A Review on Electrospinning for Membrane Fabrication: Challenges and Applications. **Desalination**, v. 356, p. 15–30, 2015.
- ALI, A. et al. Synthesis, Characterization, Applications, and Challenges of Iron Oxide Nanoparticles. **Nanotechnology, Science and Applications**, v. Volume 9, p. 49–67, 2016.
- ALVES, A. F. et al. Gelatine-Assisted Synthesis of Magnetite Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia. **Journal of Nanoparticle Research**, v. 18, n. 1, 2016.
- As Fibras. Fibrenamics. Disponível em < <https://www.web.fibrenamics.com/pt/conhecimento/as-fibras/> > Acesso em 29 de Julho de 2019.
- ASSA, F. et al. A Biotechnological Perspective on the Application of Iron Oxide Nanoparticles. **Nano Research**, v. 9, n. 8, p. 2203–2225, 2016.
- BABAY, S.; MHIRI, T.; TOUMI, M. Synthesis, Structural and Spectroscopic Characterizations of Maghemite $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ Prepared by One-Step Coprecipitation Route. **Journal of Molecular Structure**, v. 1085, p. 286–293, 2015.
- BANDHU, A. et al. Synthesis, Characterization and Magnetic Property of Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) Nanoparticles and Their Protective Coating with Pepsin for Bio-Functionalization. **Materials Research Bulletin**, v. 70, p. 145–154, 2015.
- BANOBRE-LOPEZ, M. et al. Hyperthermia Induced in Magnetic Scaffolds for Bone Tissue Engineering. **IEEE Transactions on Magnetism**, v. 50, n. 11, p. 1–7, 2014.
- BEE, A.; MASSART, R.; NEVEU, S. Synthesis of Very Fine Maghemite Particles. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 149, n. 1–2, p. 6–9, 1995.
- BELLAMKONDA, R. Peripheral Nerve Regeneration: An Opinion on Channels, Scaffolds and Anisotropy☆. **Biomaterials**, 2006.
- BERRET, J.-F. Stoichiometry of Electrostatic Complexes Determined by Light Scattering. **Macromolecules**, v. 40, n. 12, p. 4260–4266, 2007.

BHAVSAR, V.; TRIPATHI, D. Structural, optical, and aging studies of biocompatible PVC-PVP blend films. **Journal of Polymer Engineering**, v. 38, n. 5, 2017.

BILLMEYER, F. W. **Textbook of polymer science**. 3^a ed., New York: Wiley, 1984.

CAMPOS, E. A. et al. Synthesis, Characterization and Applications of Iron Oxide Nanoparticles - a Short Review. **Journal of Aerospace Technology and Management**, v. 7, n. 3, p. 267–276, 2015.

CENA, C. R. et al. Poly(Vinyl Pyrrolidone) Sub-Microfibers Produced by Solution Blow Spinning. **Journal of Polymer Research**, v. 25, n. 11, 2018.

CENA, C. R.; BEHERA, A. K.; BEHERA, B. Structural, Dielectric, and Electrical Properties of Lithium Niobate Microfibers. **Journal of Advanced Ceramics**, v. 5, n. 1, p. 84–92, 2016.

CHEN, T.-Y. et al. Study of Poly (N-Isopropyl Acrylamide) Electrospinning Magnetic Fiber as a Cell Attach/Detach Substrate. **AIP Advances**, v. 9, n. 3, p. 035339, 2019.

CHEN, X.; XU, C.; HE, H. Electrospinning of Silica Nanoparticles-Entrapped Nanofibers for Sustained Gentamicin Release. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 516, n. 4, p. 1085–1089, 2019.

CHEW, S. et al. The Role of Electrospinning in the Emerging Field of Nanomedicine. **Current Pharmaceutical Design**, v. 12, n. 36, p. 4751–4770, 2006.

CHUANGCHOTE, S.; SAGAWA, T.; YOSHIKAWA, S. Electrospinning of Poly(vinyl pyrrolidone): Effects of Solvents on Electrospinnability for the Fabrication of Poly(p-phenylene vinylene) and TiO₂ Nanofibers. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 114, n. 5, p. 2777–2791, 2009.

CORNELL, R. M.; SCHWERTMANN, U. **The iron oxides: structure, properties, reactions, occurrences, and uses**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2003.

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofição de polímeros em solução: parte II: aplicações e perspectivas. **Polímeros**, v. 22, n. 2, p. 178–185, 2012.

COSTA, R. G. F. et al. Nanocomposite Fibers of Poly(Lactic Acid)/Titanium Dioxide Prepared by Solution Blow Spinning. **Polymer Bulletin**, v. 73, n. 11, p. 2973–2985, 2016.

CUENYA, B. R. Synthesis and Catalytic Properties of Metal Nanoparticles: Size, Shape, Support, Composition, and Oxidation State Effects. **Thin Solid Films**, v. 518, n. 12, p. 3127–3150, 2010.

CULLITY, B. D.; GRAHAM, C. D. **Introduction to magnetic materials**. 2^a ed. Hoboken, N.J: IEEE/Wiley, 2009.

DA SILVA, G. et al. Studies of the Colloidal Properties of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles Functionalized with Platinum Complexes in Aqueous and PBS Buffer Media. **Journal of the Brazilian Chemical Society**, vol. 28, n. 5, p.731-739, 2017.

DA SILVA PARIZE, D. D. et al. Poly(Lactic Acid) Fibers Obtained by Solution Blow Spinning: Effect of a Greener Solvent on the Fiber Diameter. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 133, n. 18, 2016.

DARISTOTLE, J. L. et al. A Review of the Fundamental Principles and Applications of Solution Blow Spinning. **ACS Applied Materials & Interfaces**, v. 8, n. 51, p. 34951–34963, 2016.

DAS, M. P. et al. Extraction and characterization of gelatin: a functional biopolymer. **International Journal of Pharmacy and Pharmaceutical Sciences**, v. 9, n. 9, p. 239, 2017.

DESHMUKH, K. et al. 3 - Biopolymer Composites With High Dielectric Performance: Interface Engineering. In: SADASIVUNI, K. K. et al. **Biopolymer Composites in Electronics**. Elsevier, 2017. p. 27–128.

DOBRYNIN, A.; RUBINSTEIN, M. Theory of Polyelectrolytes in Solutions and at Surfaces. **Progress in Polymer Science**, v. 30, n. 11, p. 1049–1118, 2005.

E, K. et al. Biocompatible Silver Nanoparticles/Poly(Vinyl Alcohol) Electrospun Nanofibers for Potential Antimicrobial Food Packaging Applications. **Food Packaging and Shelf Life**, v. 21, p. 100379, 2019.

FRESNAIS, J. et al. Poly(Acrylic Acid)-Coated Iron Oxide Nanoparticles: Quantitative Evaluation of the Coating Properties and Applications for the Removal of a Pollutant Dye. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 395, p. 24–30, 2013.

GUIBERT, C. et al. Controlling Nanoparticles Dispersion in Ionic Liquids by Tuning the PH. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 454, p. 105–111, 2015.

- HUANG, Z.-M. et al. A Review on Polymer Nanofibers by Electrospinning and Their Applications in Nanocomposites. **Composites Science and Technology**, v. 63, n. 15, p. 2223–2253, 2003.
- HULKOTI, N. I.; TARANATH, T. C. Biosynthesis of Nanoparticles Using Microbes—A Review. **Colloids and Surfaces B: Biointerfaces**, v. 121, p. 474–483, 2014.
- JEONG, U. et al. Superparamagnetic Colloids: Controlled Synthesis and Niche Applications. **Advanced Materials**, v. 19, n. 1, p. 33–60, 2007.
- KAKORIA, A.; SINHA-RAY, S. A Review on Biopolymer-Based Fibers via Electrospinning and Solution Blowing and Their Applications. **Fibers**, v. 6, n. 3, p. 45, 2018.
- KAMBLE, P. et al. Nanofiber based drug delivery systems for skin: A promising therapeutic approach. **Journal of Drug Delivery Science and Technology**, v. 41, p. 124–133, 2017.
- KHAN, I.; SAEED, K.; KHAN, I. Nanoparticles: Properties, Applications and Toxicities. **Arabian Journal of Chemistry**, 2017.
- KLOTZ, M. et al. Silica Coating on Colloidal Maghemite Particles. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 220, n. 2, p. 357–361, 1999.
- KOCZKUR, K. M. et al. Polyvinylpyrrolidone (PVP) in Nanoparticle Synthesis. **Dalton Transactions**, v. 44, n. 41, p. 17883–17905, 2015.
- KOLBASOV, A. et al. Heavy Metal Adsorption on Solution-Blown Biopolymer Nanofiber Membranes. **Journal of Membrane Science**, v. 530, p. 250–263, 2017.
- KOLHATKAR, A. et al. Tuning the Magnetic Properties of Nanoparticles. **International Journal of Molecular Sciences**, v. 14, n. 8, p. 15977–16009, 2013.
- KONG, J.; YU, S. Fourier Transform Infrared Spectroscopic Analysis of Protein Secondary Structures. **Acta Biochimica et Biophysica Sinica**, v. 39, n. 8, p. 549–559, 2007.
- KRISHNAN, K. M. Biomedical Nanomagnetism: A Spin Through Possibilities in Imaging, Diagnostics, and Therapy. **IEEE Transactions on Magnetics**, v. 46, n. 7, p. 2523–2558, 2010.
- LI, F. et al. Efficiency enhancement of ZnO-based dye-sensitized solar cell by hollow TiO₂ nanofibers. **Journal of Alloys and Compounds**, v. 611, p. 19–23, 2014.

- LI, J. et al. Fabrication and Biocompatibility of Core–Shell Structured Magnetic Fibrous Scaffold. **Journal of Biomedical Nanotechnology**, v. 15, n. 3, p. 500–506, 2019.
- LIU, H. et al. Hydrothermal Synthesis of Monodisperse Ag₂Se Nanoparticles in the Presence of PVP and KI and Their Application as Oligonucleotide Labels. **Journal of Materials Chemistry**, v. 18, n. 22, p. 2573, 2008.
- LIU, F. et al. Solution Blow Spinning of Food-Grade Gelatin Nanofibers. **Journal of Food Science**, v. 82, n. 6, p. 1402–1411, 2017.
- LIU, J. P. et al. **Nanoscale Magnetic Materials and Applications**. Boston, MA: Springer US, 2009.
- MAJETICH, S. A.; WEN, T.; MEFFORD, O. T. Magnetic Nanoparticles. **MRS Bulletin**, v. 38, n. 11, p. 899–903, 2013.
- MEDEIROS, E. S. et al. Solution Blow Spinning: A New Method to Produce Micro- and Nanofibers from Polymer Solutions. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 113, n. 4, p. 2322–2330, 2009.
- MEKA, V. S. et al. A Comprehensive Review on Polyelectrolyte Complexes. **Drug Discovery Today**, v. 22, n. 11, p. 1697–1706, 2017.
- NIE, W. et al. High Efficiency Organic Solar Cells with Spray Coated Active Layers Comprised of a Low Band Gap Conjugated Polymer. **Applied Physics Letters**, v. 100, n. 8, p. 083301, 2012.
- NIEHUES, Eduardo. **Elaboração e caracterização de membranas de gelatina eletrofiadas e modificadas por Glutaraldeído ou nanocristais de celulose**. Florianópolis, 2015. 91 f. Tese (Doutorado em Engenharia Química) - Centro Tecnológico, Universidade Federal de Santa Catarina, Florianópolis, 2015
- ODIAN, G. G. **Principles of polymerization**. 4^a ed. Hoboken, N.J: Wiley, 2004.
- OLIVEIRA, J. E. et al. Nano and Submicrometric Fibers of Poly(D,L-Lactide) Obtained by Solution Blow Spinning: Process and Solution Variables. **Journal of Applied Polymer Science**, v. 122, n. 5, p. 3396–3405, 2011.

OLIVEIRA, L. C. A.; FABRIS, J. D.; PEREIRA, M. C. Óxidos de Ferro e Suas Aplicações Em Processos Catalíticos: Uma Revisão. **Química Nova**, v. 36, n. 1, p. 123–130, 2013.

PADILHA, A. F. **Materiais de engenharia: microestrutura e propriedades**. 2ª ed. São Paulo: HEMUS, 2007.

PANKHURST, Q.; JONES, S.; DOBSON, J. Applications of Magnetic Nanoparticles in Biomedicine: The Story so Far. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 49, n. 50, p. 501002, 2016.

PANTIDOS, N. Biological Synthesis of Metallic Nanoparticles by Bacteria, Fungi and Plants. **Journal of Nanomedicine & Nanotechnology**, v. 05, n. 05, 2014.

PARIZE, Delne Domingos da Silva. **Estudo de filmes de poli (ácido láctico) obtidos por fiação por sopro em solução reforçados com nanocristais de celulose**. São Carlos, 2016. 126 f. Tese (Doutorado em Ciência e Engenharia de Materiais) - Centro de Ciências Exatas e Tecnologia, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2016.

PETERNELE, W. S. et al. Experimental Investigation of the Coprecipitation Method: An Approach to Obtain Magnetite and Maghemite Nanoparticles with Improved Properties. **Journal of Nanomaterials**, v. 2014, p. 1–10, 2014.

PIÑEIRO, Y. et al. Iron Oxide Based Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Strategies in Biological Applications: Nanoparticles for Magnetic Hyperthermia Strategies. **European Journal of Inorganic Chemistry**, v. 2015, n. 27, p. 4495–4509, s2015.

PITKETHLY, M. J. Nanomaterials – the Driving Force. **Materials Today**, v. 7, n. 12, p. 20–29, 2004.

Potencial Zeta, Malvern Paranalytical. Disponível em <<https://www.malvernpanalytical.com/br/products/measurement-type/zeta-potential>>. Acesso em 30 de Julho de 2019.

PubChem Database SID 24850924, National Center for Biotechnology Information. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/24850924>> Acesso em 29 de Julho de 2019.

PubChem Database SID 24899318, National Center for Biotechnology Information. Disponível em <<https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/substance/24899318>> Acesso em 29 de Julho de 2019.

- RAHMAN, M. M. **Nanomaterials**. Rijeka, Croatia: InTech, 2011.
- RENEKER, D. H.; YARIN, A. L. Electrospinning Jets and Polymer Nanofibers. **Polymer**, v. 49, n. 10, p. 2387–2425, 2008.
- RODUNER, E. Size Matters: Why Nanomaterials Are Different. **Chemical Society Reviews**, v. 35, n. 7, p. 583, 2006.
- ROGERS, B.; ADAMS, J.; PENNATHUR, S. **Nanotechnology: Understanding small systems**. 3^a ed. Boca Raton, FL: CRC Press, 2015.
- SALLES, T. H. C.; LOMBELLO, C. B.; D'ÁVILA, M. A. Electrospinning of Gelatin/Poly (Vinyl Pyrrolidone) Blends from Water/Acetic Acid Solutions. **Materials Research**, v. 18, n. 3, p. 509–518, 2015.
- SCHMID, G. **Nanoparticles: from theory to application**. 2^a ed. Weinheim: Wiley-VCH, 2010.
- SEHGAL, A. et al. Precipitation–Redispersion of Cerium Oxide Nanoparticles with Poly(Acrylic Acid): Toward Stable Dispersions. **Langmuir**, v. 21, n. 20, p. 9359–9364, 2005.
- SELVARAJ, S.; THANGAM, R.; FATHIMA, N. N. Electrospinning of Casein Nanofibers with Silver Nanoparticles for Potential Biomedical Applications. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 120, p. 1674–1681, 2018.
- SELL, S. A. et al. Electrospinning of Collagen/Biopolymers for Regenerative Medicine and Cardiovascular Tissue Engineering. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v. 61, n. 12, p. 1007–1019, 2009.
- SHAYAN, N. N.; MIRZAYI, B. Adsorption and Removal of Asphaltene Using Synthesized Maghemite and Hematite Nanoparticles. **Energy & Fuels**, v. 29, n. 3, p. 1397–1406, 2015.
- SHI, H. et al. Highly porous SnO₂/TiO₂ electrospun nanofibers with high photocatalytic activities. **Ceramics International**, v. 40, n. 7, Part B, p. 10383 – 10393, 2014.
- SHOKROLLAHI, H. A Review of the Magnetic Properties, Synthesis Methods and Applications of Maghemite. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 426, p. 74–81, 2017.

SHOKROLLAHI, H.; AVAZPOUR, L. Influence of Intrinsic Parameters on the Particle Size of Magnetic Spinel Nanoparticles Synthesized by Wet Chemical Methods. **Particuology**, v. 26, p. 32–39, 2016.

SILVA, Cícero Rafael Cena da. **Obtenção e caracterização de fibras poliméricas e cerâmicas pela técnica de “blow-spinning”**. Ilha Solteira, 2013. 135 f. Tese (Doutorado em Ciência dos Materiais) – Faculdade de Engenharia de Ilha Solteira, Universidade Estadual Paulista Júlio de Mesquita Filho, Ilha Solteira, 2013

SILVA, T. H.; OLIVEIRA, J. E. de; MEDEIROS, E. S. de. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. **Polímeros**, v. 25, n. 2, p. 229–235, 2015.

SILVERSTEIN, R. M.; WEBSTER, F. X.; KIEMLE, D. J. **Spectrometric identification of organic compounds**. 7^a ed. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, 2005.

SINGAMANENI, S. et al. Magnetic Nanoparticles: Recent Advances in Synthesis, Self-Assembly and Applications. **Journal of Materials Chemistry**, v. 21, n. 42, p. 16819, 2011.

SOARES, P. I. P. et al. Iron Oxide Nanoparticles Stabilized with a Bilayer of Oleic Acid for Magnetic Hyperthermia and MRI Applications. **Applied Surface Science**, v. 383, p. 240–247, 2016.

SODIPO, B. K.; AZIZ, A. A. Recent Advances in Synthesis and Surface Modification of Superparamagnetic Iron Oxide Nanoparticles with Silica. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 416, p. 275–291, 2016.

SOUZA, Caio Guilherme Secco de. **Nanomateriais luminomagnéticos visando aplicações biológicas: síntese, propriedades, funcionalização e estabilidade coloidal**. São Carlos, 2015. 117 f. Tese (Doutorado em Físico-Química) - Instituto de Química de São Carlos, Universidade de São Paulo, São Carlos, 2015.

SU, Z.; DING, J.; WEI, G. Electrospinning: A Facile Technique for Fabricating Polymeric Nanofibers Doped with Carbon Nanotubes and Metallic Nanoparticles for Sensor Applications. **RSC Advances**, v. 4, n. 94, p. 52598–52610, 2014.

SUN, Y. et al. Synthesis of Nanometer-Size Maghemite Particles from Magnetite. **Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects**, v. 245, n. 1–3, p. 15–19, 2004.

TARTAJ, P. et al. The Preparation of Magnetic Nanoparticles for Applications in Biomedicine. **Journal of Physics D: Applied Physics**, v. 36, n. 13, p. R182–R197, 2003.

TEJA, A. S.; KOH, P.-Y. Synthesis, Properties, and Applications of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Progress in Crystal Growth and Characterization of Materials**, v. 55, n. 1–2, p. 22–45, 2009.

THENMOZHI, S. et al. Electrospun Nanofibers: New Generation Materials for Advanced Applications. **Materials Science and Engineering: B**, v. 217, p. 36–48, 2017.

TISSERA, N. D. et al. Photocatalytic Activity of ZnO Nanoparticle Encapsulated Poly(Acrylonitrile) Nanofibers. **Materials Chemistry and Physics**, v. 204, p. 195–206, 2018.

TOMBÁČZ, E. et al. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Recent Trends in Design and Synthesis of Magneto-responsive Nanosystems. **Biochemical and Biophysical Research Communications**, v. 468, n. 3, p. 442–453, 2015.

VAZQUEZ, M. **Magnetic nano and microwires: design, synthesis, properties and applications**. Boston, MA: Elsevier, 2015.

WANG, H. et al. High-Temperature Particulate Matter Filtration with Resilient Yttria-Stabilized ZrO₂ Nanofiber Sponge. **Small**, v. 14, n. 19, p. 1800258, 2018.

WANG, Y. et al. Electrospun Composite Nanofibers Containing Nanoparticles for the Programmable Release of Dual Drugs. **Polymer Journal**, v. 43, n. 5, p. 478–483, 2011.

WANG, Y. et al. In situ synthesis of MnO₂ coated cellulose nanofibers hybrid for effective removal of methylene blue. **Carbohydrate Polymers**, v. 110, p. 302 – 308, 2014.

WU, L. et al. Organic Phase Syntheses of Magnetic Nanoparticles and Their Applications. **Chemical Reviews**, v. 116, n. 18, p. 10473–10512, 2016.

WU, W. et al. Recent Progress on Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis, Surface Functional Strategies and Biomedical Applications. **Science and Technology of Advanced Materials**, v. 16, n. 2, p. 23501, 2015.

WU, W.; HE, Q.; JIANG, C. Magnetic Iron Oxide Nanoparticles: Synthesis and Surface Functionalization Strategies. **Nanoscale Research Letters**, v. 3, n. 11, p. 397–415, 2008.

- XU, J. et al. Preparation and Magnetic Properties of Magnetite Nanoparticles by Sol–Gel Method. **Journal of Magnetism and Magnetic Materials**, v. 309, n. 2, p. 307–311, 2007.
- YAN, M.; FRESNAIS, J.; BERRET, J.-F. Growth Mechanism of Nanostructured Superparamagnetic Rods Obtained by Electrostatic Co-Assembly. **Soft Matter**, v. 6, n. 9, p. 1997, 2010.
- YANG, D.; LI, Y.; NIE, J. Preparation of Gelatin/PVA Nanofibers and Their Potential Application in Controlled Release of Drugs. **Carbohydrate Polymers**, v. 69, n. 3, p. 538–543, 2007.
- YANG, Q. et al. Influence of Solvents on the Formation of Ultrathin Uniform Poly(Vinyl Pyrrolidone) Nanofibers with Electrospinning. **Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics**, v. 42, n. 20, p. 3721–3726, 2004.
- YU, J. et al. Electrospun PLGA Fibers Incorporated with Functionalized Biomolecules for Cardiac Tissue Engineering. **Tissue Engineering Part A**, v. 20, n. 13–14, p. 1896–1907, 2014.
- ZARBIN, A. J. G. Química de (nano)materiais. **Química Nova**, v. 30, n. 6, p. 1469–1479, 2007.
- ZENG, L. et al. Free-standing porous carbon nanofibers-sulfur composite for flexible Li-S battery cathode. **Nanoscale**, v. 6, n. 16, p. 9579–9587, 2014.
- ZHANG, Z. et al. Chapter 23 - Biodegradable Polymers. In: LANZA, R.; LANGER, R.; VACANTI, J. **Principles of Tissue Engineering (Fourth Edition)**. 4^a ed. Boston: Academic Press, 2014. p. 441–473.
- ZHU, N. et al. Surface Modification of Magnetic Iron Oxide Nanoparticles. **Nanomaterials**, v. 8, n. 10, p. 810, 2018a.
- ZHU, S. et al. Bare and Polymer Coated Iron Oxide Superparamagnetic Nanoparticles for Effective Removal of U (VI) from Acidic and Neutral Aqueous Medium. **Applied Surface Science**, v. 447, p. 381–387, 2018b.
- ZIV-POLAT, O. et al. Novel Magnetic Fibrin Hydrogel Scaffolds Containing Thrombin and Growth Factors Conjugated Iron Oxide Nanoparticles for Tissue Engineering. **International Journal of Nanomedicine**, p. 1259, 2012.

APÊNDICE A

- Síntese de NPs de óxido de ferro: cálculo para determinar a massa de sais de ferro e citrato de sódio

Para determinar a massa necessária de cloreto férrico e ferroso, considera-se as condições estabelecidas para a síntese (concentração total de ferro (C_{ferro}) igual a $0,13 \text{ mol.L}^{-1}$ e razão entre a concentração de Fe^{2+} e Fe^{3+} ($[\text{Fe}^{2+}] / [\text{Fe}^{3+}]$) igual a $0,50$), a massa molar dos reagentes utilizados e o volume inicial da síntese, como mostrado na equação 1 a seguir:

$$\left\{ \begin{array}{l} [\text{Fe}^{2+}] + [\text{Fe}^{3+}] = 0,13 \text{ mol/L} \\ \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Fe}^{3+}]} = 0,50 \end{array} \right. \longrightarrow \begin{array}{l} [\text{Fe}^{2+}] = 0,0433 \text{ mol/L} = 0,008608 \text{ g/mL} \\ [\text{Fe}^{3+}] = 0,0867 \text{ mol/L} = 0,02344 \text{ g/mL} \end{array} \quad (\text{Equação 1})$$

Para calcular a massa de citrato de sódio necessária para atingir o valor de R determinado, utiliza-se a equação 2 deduzida a seguir:

$$R = \frac{C_{\text{citrato}}}{C_{\text{ferro}}} \times 100\% \rightarrow C_{\text{citrato}} = \frac{R (\%) \times C_{\text{ferro}}}{100\%} \quad \& \quad C_{\text{citrato}} = \frac{m (g)}{M (g/mol) \times V_{\text{sol.}} (L)}$$

$$m_{\text{citrato}} (g) = \frac{R (\%)}{100\%} \times C_{\text{ferro}} (mol/L) \times V_{\text{sol.}} (L) \times 294,10 \text{ g/mol} \quad (\text{Equação 2})$$

APÊNDICE B

- Análise termogravimétrica: detalhamento das curvas de termogravimetria

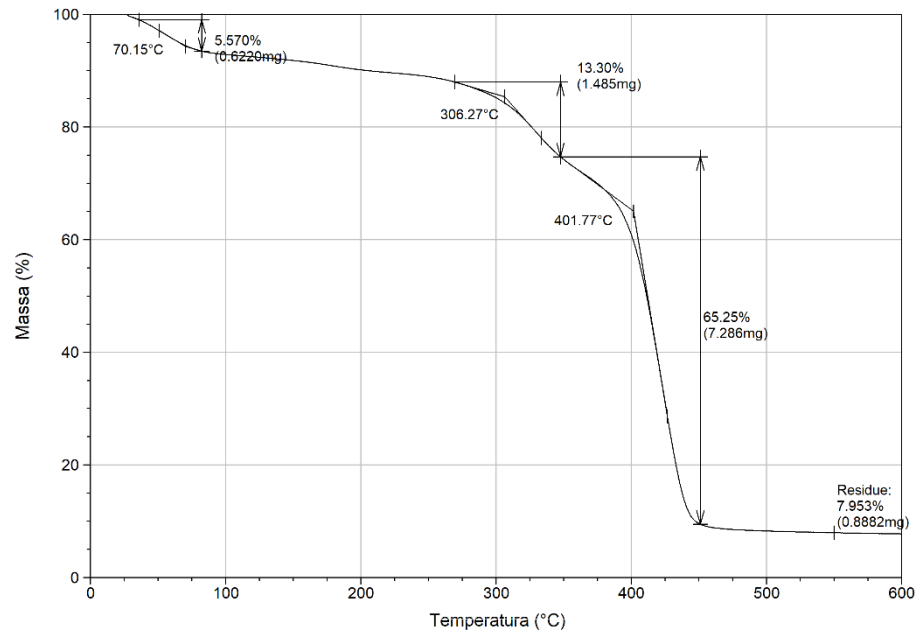


Figura 1: Curva de perda de massa em função da temperatura para amostra sem adição de NPs (0 %).

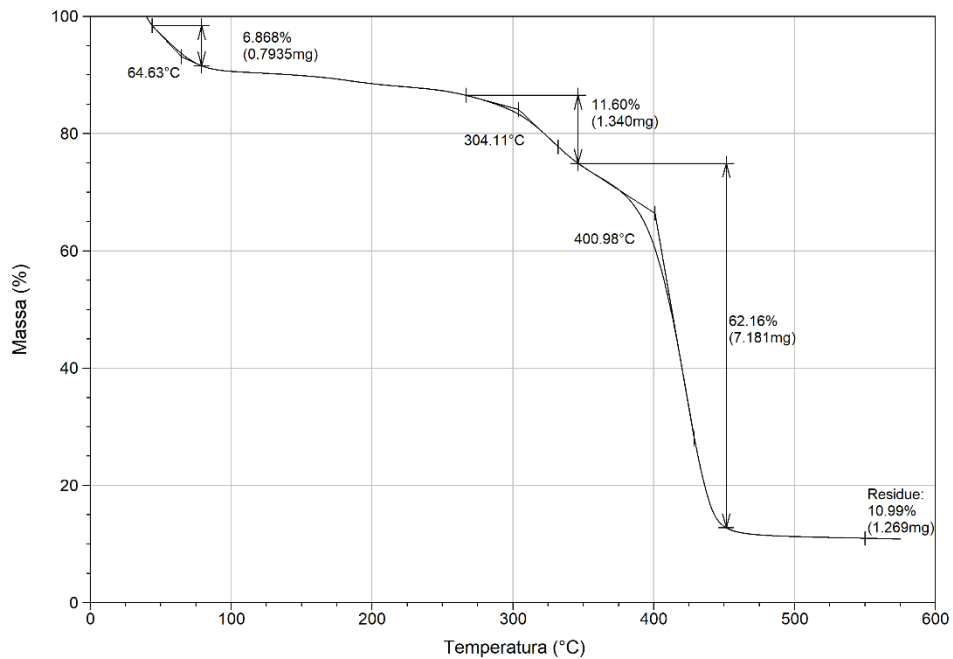


Figura 2: Curva de perda de massa em função da temperatura para amostra com adição de NPs (1,70 %).