

Correlação entre o comportamento reológico de soluções poliméricas de zeína e a morfologia das nanofibras eletrofiadas.

RESUMO

Ana Clara Barbeta Vicente
aclara.bvicente@gmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

Elisângela Corradini
elisangela.corradini@hotmail.com
Universidade Tecnológica Federal
do Paraná, Londrina, Paraná, Brasil

A zeína, proteína do milho, é um polímero natural, biodegradável e biocompatível. O PNIPAAm, por sua vez, é um polímero sintético, biocompatível e termossensível, havendo interesse de sua aplicação na área de biomateriais. A produção de fibras poliméricas por meio de eletrofiação a partir da combinação de zeína e PNIPAAm para aplicações biomédicas é uma alternativa bastante promissora. A eletrofiação é uma técnica capaz de formar nanofibras poliméricas a partir de solução, sendo um método simples e barato. Assim, o presente trabalho buscou estudar o comportamento reológico das soluções zeína/PNIPAAm por meio de ensaio em reômetro, variando concentração e proporção dos polímeros, e comparar os dados obtidos com a morfologia das fibras eletrofiadas. Constatou-se que, com o aumento da concentração, há aumento da viscosidade e, conseqüentemente, do diâmetro médio das fibras, dado o maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas. O mesmo comportamento foi observado para as soluções com variação de porcentagem de polímeros, ao se analisar o aumento do teor de PNIPAAm, fato explicado pela diferença de massa molar entre os polímeros utilizados.

PALAVRAS-CHAVE: Eletrofiação. Blendas. Reologia.

INTRODUÇÃO

A zeína é a proteína presente em maior quantidade no milho. Dentre as suas aplicações, encontram-se a manufatura de fibras, revestimentos, entre outros. Também é de interesse o uso dessa proteína como alternativa aos polímeros sintéticos devido a sua característica de biodegradabilidade (CORRADINI, 2004; LAWTON, 2002). Além disso, por ser biocompatível, a zeína também é utilizada em blendas para aplicação em biomateriais (CORRADINI et al., 2014). Outro polímero com importância em aplicação nessa área é o poli(N-isopropilacrilamida) (PNIPAAm). Ele apresenta propriedades de biocompatibilidade – capacidade de um material de ser aplicado em um sistema biológico sem que haja reação – e termossensibilidade, presença de mudança de fase de um material com a temperatura (ELLIOT, 2011; TORRES, 2015). Entre as possíveis aplicações do polímero, estão: dispositivos de liberação controlada de fármacos, biossensores, liberação enzimática e na área de engenharia têxtil (TORRES, 2015).

Dessa forma, há interesse na junção desses dois polímeros na forma de blendas. Isso pode ser feito por meio da eletrofiação (electrospinning), que atualmente é o único processo eletrostático capaz de formar nanofibras com área superficial maior que a obtida a partir de técnicas tradicionais (BHARDWAJ, KUNDU 2010; COSTA et al., 2012). A eletrofiação é um método simples e barato, dado o aparato necessário e sua operação (COSTA et al., 2012), sendo necessários para realizar o processo: uma bomba de infusão, um capilar – agulha de pequeno diâmetro – ligado a uma seringa, um coletor metálico e uma fonte de alta tensão. A alta voltagem é necessária para que seja criado um jato de solução polimérica para fora do capilar. Durante o processo, ocorre evaporação do solvente, havendo deposição apenas das fibras na placa metálica (COSTA et al., 2012). Também se deve considerar fatores que influenciam no resultado do processo, chamados parâmetros de solução – viscosidade da solução, condutividade elétrica, tensão superficial –, parâmetros de processo – tensão aplicada, taxa de infusão, distância do capilar ao coletor – e parâmetros ambientais – temperatura e umidade (SALLES, 2013).

Assim, o presente trabalho objetivou estudar o comportamento reológico das soluções de zeína e PNIPAAm por meio de viscosimetria e comparar os resultados obtidos com a morfologia das fibras eletrofiadas.

METODOLOGIA

A zeína, o N-isopropilacrilamida (NIPAAm) e o tetrametilenodiamina (TEMED) foram fornecidos pela empresa Sigma-Aldrich. O persulfato de sódio e o álcool etílico foram fornecidos pela Dinâmica Química Contemporânea Ltda. O clorofórmio foi adquirido pela Alphatec e o N,N-dimetilformamida (DMF), da Neon Comercial Ltda. Para a síntese do PNIPAAm, foram adicionados 100 mL de água destilada/deionizada, 0,4 g de persulfato de sódio (iniciador) e 44,2 mMols de NIPAAm em um béquer. Essa mistura permaneceu em agitação até sua completa dissolução e, então, foi desoxigenada por fluxo de N₂ durante 30 minutos. Após isso, adicionou-se 0,7 mL de catalisador TEMED. O sistema foi vedado e mantido em agitação durante 6 horas, à temperatura ambiente, para que ocorresse a polimerização. O PNIPAAm obtido foi purificado por precipitação por meio de gotejamento em água a 60°C, sob agitação, e seco em estufa com circulação de ar a 70°C durante 24 horas.

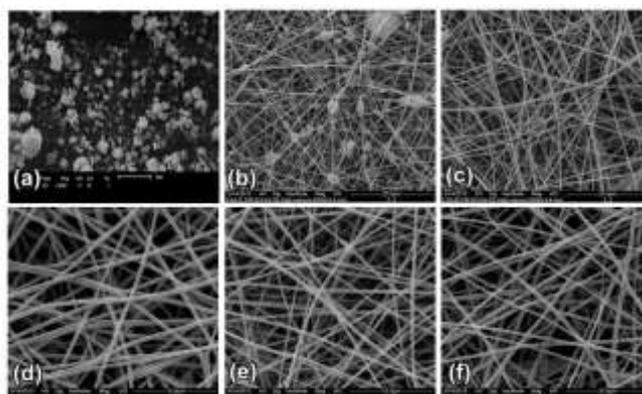
Em estudos passados, apresentados em relatório anterior, constatou-se que a concentração da solução exerce grande efeito sobre o diâmetro da fibra eletrofiada. Para entender melhor esse efeito, realizou-se um estudo reológico das soluções de zeína e PNIPAAm. Preparou-se soluções poliméricas por agitação magnética, com proporção 27/3 (m/m) (zeína/PNIPAAm), em uma mistura de 60% clorofórmio e 40% N,N-dimetilformamida (DMF). A concentração (massa do soluto/massa do solvente) foi variada em: 10%, 12,5%, 15%, 17,5%, 20% e 22,5%. Foram também preparadas soluções das blends poliméricas a 30% (em massa), nas mesmas condições, mas com variação do percentual em massa de cada polímero, nas proporções 30/0, 27/3, 24/6 e 18/12 de zeína/PNIPAAm, respectivamente. A temperatura foi mantida em $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$.

As medidas de viscosidade foram realizadas em reômetro Brookfield R/S+, no modo CSS (*Controlled Shear Stress*), com geometria de placa-placa RP3-50. Todos os ensaios foram realizados em temperatura de $(25 \pm 1)^\circ\text{C}$, com distância de 0,5 mm entre as placas e tensão de cisalhamento controlada de 0 a 70 Pa. Posteriormente, a partir dos dados obtidos, determinou-se a viscosidade de cada solução como o primeiro valor não nulo de viscosidade apontado pelo ensaio. As soluções poliméricas zeína/PNIPAAm foram eletrofiadas em um aparelho de eletrofição horizontal, com parâmetros de tensão e distância fixados em 22 kV e 22 cm, respectivamente. A temperatura foi mantida a $(23 \pm 2)^\circ\text{C}$ e a umidade do ar, próxima a 30%. As imagens de microscopia eletrônica de varredura (MEV) foram obtidas em microscópio FEI modelo Quanta 200, com potência do feixe de elétrons de 20 kV, à temperatura constante de 21°C . O material foi recoberto com uma fina camada de ouro. O diâmetro das fibras foi medido com auxílio do *software* Size Meter 1.1, a partir das imagens de microscopia.

RESULTADOS

As fibras eletrofiadas foram analisadas por microscopia eletrônica de varredura (MEV) e as imagens obtidas são apresentadas na Figura 1.

Figura 1 – Imagens de MEV das fibras eletrofiadas: (a) 10%, (b) 12,5% (c) 15%, (d) 17,5%, (e) 20%, (f) 22,5%

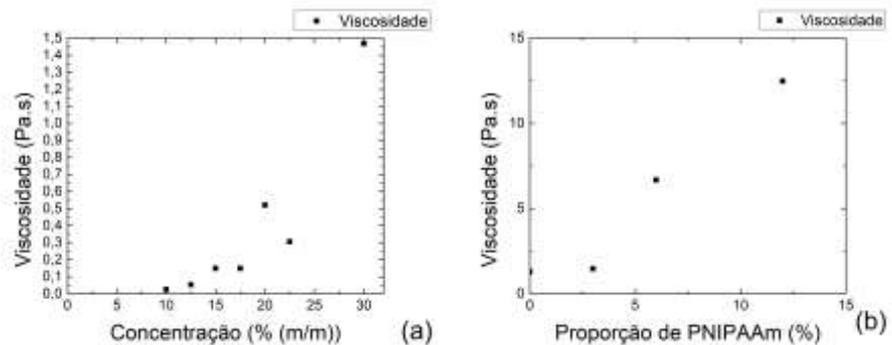


Fonte: autoria própria

O diâmetro das fibras foi medido em *software* Size Meter, nas imagens obtidas por microscopia eletrônica (MEV). Para a concentração de 12,5%, verificou-se um diâmetro médio de $(0,329 \pm 0,053) \mu\text{m}$, sendo o menor diâmetro medido. Com o aumento da concentração, o diâmetro médio das fibras aumentou, chegando ao maior valor medido, $(0,897 \pm 0,074) \mu\text{m}$, referente à

concentração de 22,5%. A partir dos dados coletados de viscosidade, gerou-se em *software* Origin 9.0 os gráficos apresentados na Figura 2.

Figura 2 - Gráfico da viscosidade das soluções em função (a) da concentração da solução e (b) do teor de PNIPAAm



Fonte: autoria própria.

Na Figura 2(a), percebe-se que o aumento da concentração leva a uma elevação na viscosidade da solução. Comparando os dados de viscosidade com imagens de MEV (Figura 1), observa-se que, na menor viscosidade medida, relativa à concentração de 10%, não houve formação de fibras durante a eletrofição, sendo esta iniciada em concentração de 12,5%, mas com presença de solvente no coletor e contas (*beads*) nas fibras. Com o aumento da concentração, percebe-se que há melhor formação de fibras e um incremento no diâmetro delas. Isso ocorre porque, com o aumento da viscosidade, há maior entrelaçamento entre as cadeias poliméricas, propiciando melhor formação de fibras. O ponto correspondente à concentração de 22,5% foi desconsiderado para análise por ter ocorrido erro na execução da medida e, assim, uma queda no valor da viscosidade em comparação a menores concentrações.

O aumento da porcentagem de PNIPAAm na solução, mostrado na Figura 2(b), causa elevação na viscosidade. Esse resultado pode ser explicado pela diferença das massas molares de zeína, de aproximadamente 23×10^3 g/mol (LAWTON, 2002), e do PNIPAAm, cujo valor obtido foi de $6,7 \times 10^5$ g/mol. Assim, com o aumento da porcentagem do PNIPAAm na blenda, há um aumento na viscosidade da solução zeína/PNIPAAm. A eletrofição de zeína pura não obteve êxito na formação de fibras. Com a incorporação do PNIPAAm na matriz de zeína, houve eliminação de gotas antes presentes e maior formação de fibras. Além disso, a variação do teor de PNIPAAm provocou diferença significativa no diâmetro das fibras, havendo aumento deste conforme aumentou o teor do polímero (TORRES, 2015). Assim, pode-se afirmar que, quanto maior o teor de PNIPAAm na blenda, maior a viscosidade, esta interferindo em relação direta no diâmetro das fibras eletrofiadas.

CONCLUSÃO

O aumento da concentração das soluções proporcionou aumento da viscosidade e conseqüente elevação no diâmetro das fibras. Em relação ao aumento da porcentagem de PNIPAAm nas blendas, notou-se que, com a adição de PNIPAAm no soluto, a viscosidade sofreu aumento notável, bem como o diâmetro de fibras eletrofiadas. Em ambos os casos, as soluções com menores viscosidades não formaram fibras quando eletrofiadas.

Correlation between the rheological behavior of zein polymer solutions and the morphology of electrospun nanofibers

ABSTRACT

Zein, maize protein, is a natural, biodegradable and biocompatible polymer. The PNIPAAm is a synthetic, biocompatible and temperature-responsive polymer, having interest in its application in the area of biomaterials. The production of polymer fibers by electrospinning from the combination of zein and PNIPAAm might have great potential in the field of biomaterials. Electrospinning is a technique capable of forming polymeric nanofibers from solution, and it is a simple and inexpensive method. In this work the rheological behavior of the zein/PNIPAAm solutions by means of a rheometer test, varying the concentration and proportion of the polymers, and comparing the data obtained with the morphology of electrospun nanofibres. It has been found that, with the increasing of concentration, there is an increase in viscosity and consequently in the average diameter of the fibres, given the greater entanglement between the polymeric chains. The same behavior was observed for the solutions with variation of polymers percentage when analyzing the increase of the content of PNIPAAm, fact explained by the difference of molar mass between the polymers used.

KEYWORDS: Electrospinning. Blends. Rheology.

AGRADECIMENTOS

A autora agradece à Fundação Araucária, pela bolsa concedida, e à UTFPR – Universidade Tecnológica Federal do Paraná – *campus* Londrina pela infraestrutura oferecida. Também à prof^a. Dr^a. Elisângela Corradini, pela orientação e pelo apoio durante esse período.

REFERÊNCIAS

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

CORRADINI, E. **Desenvolvimento de Blendas Poliméricas de Zeína e Amido de Milho**. Tese (doutorado) – Interunidades Ciência e Engenharia de Materiais da Universidade de São Paulo, São Carlos, 2004.

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

COSTA, R. G. F. et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução. Parte II: Aplicações e Perspectivas. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 178-185, 2012.

_____. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, São Carlos, v. 22, n. 2, p. 170-177, 2012.

ELLIOTT, L. C. C. **Single molecule tracking studies of lower critical solution temperature transition behavior in poly(n-isopropylacrylamide)**. [S.l.]: 2011. 172f. Dissertation (Doctor of Philosophy in Chemistry) - Graduate College, University of Illinois, Urbana, 2011.

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

SALLES, T. H. C. **Eletrofiação de nanofibras de blendas de gelatina/pvp a partir de soluções de água e ácido acético**. [S.l.]: 2013. 83 f. Dissertação (Mestrado em Materiais e Processos de Fabricação) - Pós-graduação de Engenharia Mecânica, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2013.

TORRES, S. J. V., **Obtenção de fibras de blendas zeína/pnipaam por eletrofiação em solução**. 2015. 57 f. Trabalho de Conclusão de Curso (Engenharia de Materiais) – Universidade Tecnológica Federal do Paraná, Londrina.

Recebido: 31 ago. 2017.

Aprovado: 02 out. 2017.

Como citar:

VICENTE, A.C.B.; CORRADINI, E. Correlação entre o comportamento reológico de soluções poliméricas de zeína e a morfologia das nanofibras eletrofiadas. In: SEMINÁRIO DE INICIAÇÃO CIENTÍFICA E TECNOLÓGICA DA UTFPR, 22., 2017, Londrina. **Anais eletrônicos...** Londrina: UTFPR, 2017. Disponível em: <<https://eventos.utfpr.edu.br/sicite/sicite2017/index>>. Acesso em: XXX.

Correspondência:

Ana Clara Barbeta Vicente

Avenida dos Pioneiros, número 3131, Jardim Morumbi, Londrina, Paraná, Brasil.

Direito autoral:

Este resumo expandido está licenciado sob os termos da Licença Creative Commons-Atribuição-Não Comercial 4.0 Internacional.

