



## Produção de *Scaffolds* Híbridos usando Fiação por Sopro em Solução e Separação de Fase Induzida Termicamente/Liofilização

I. A. Bezerra Neta<sup>1\*</sup>, D. S. Gomes<sup>1</sup>, R. M. C. Farias<sup>1</sup>, A. M. C. Santos<sup>2</sup>, G. A. Neves<sup>1</sup>, R. R. Menezes<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Unidade Acadêmica de Engenharia de Materiais – Universidade Federal de Campina Grande – Campus I, Rua Aprígio Veloso, 882, Bodocongó, CEP 58109-970, Campina Grande – Paraíba,

<sup>2</sup>Centro de Ciência e Tecnologia em Energia e Sustentabilidade – Universidade Federal do Recôncavo da Bahia, Rua Godofredo Rebello de Figueiredo Filho, 697, Sim, CEP 44085-132, Feira de Santana – Bahia.

(Recebido em 28/11/2019; revisado em 13/12/2019; aceito em 03/02/2020)  
(Todas as informações contidas neste artigo são de responsabilidade dos autores)

### Resumo:

Os *scaffolds* vem sendo difundidos como materiais promissores para diversas aplicações médicas. Trata-se de uma estrutura tridimensional que pode se combinar com diferentes tipos de células e fornecer um ambiente adequado para formação óssea. Há uma grande busca por novas tecnologias e metodologias de produção que aperfeiçoem esses materiais e permitam melhorar a porosidade e as suas propriedades físicas, químicas e mecânicas. Sendo assim, esta pesquisa teve como objetivo produzir e caracterizar *scaffolds* híbridos inorgânico/orgânico constituído por nanofibras de sílica e diferentes concentrações de poli(ácido D, L- láctico) (PDLLA). As nanofibras de sílica foram produzidas utilizando a técnica de Fiação por Sopro em Solução (SBS), utilizando poli(vinil) pirrolidona (PVP) como auxiliar de fiação, álcool etílico como solvente, tetraetilortossilicato (TEOS) como precursor de sílica e o ácido clorídrico (HCl). As nanofibras de sílica foram tratadas termicamente e caracterizadas por difração de raios X (DRX), calorimetria diferencial de varredura (DSC) e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os *scaffolds* foram produzidos com PDLLA (2 e 5%) dissolvidos em dimetilcarbonato (DMC) e o Pluronic, como surfactante para as composições com 2%. Após serem resfriados em banho de nitrogênio líquido para a separação de fases termicamente induzida (TIPS) foram liofilizados e em seguida caracterizados por MEV. As imagens microscópicas indicaram que os *scaffolds* de sílica com 2% de PDLLA apresentaram resultados mais satisfatórios devido a sua estrutura com poros mais abertos, sem que houvesse encapsulamento da fibra. Desta forma, a técnica SBS associada à TIPS/liofilização foi capaz de produzir com sucesso *scaffolds* híbridos de sílica/PDLLA.

**Palavras chave:** Scaffolds, Híbrido Inorgânico/orgânico, Fiação por Sopro em Solução.

### Abstract:

Scaffolds have been widespread as promising material for various medical applications due to their different characteristics. It is a three-dimensional structure that can combine with different cell types and provide a suitable environment for bone formation. There is a great search for new technologies and production methodologies that improve these materials and their porosity and physical, chemical and mechanical properties. Thus, this work aimed to produce and characterize inorganic/organic hybrid scaffolds consisting of silica nanofibers and different concentrations of polylactic acid (PDLLA). Silica nanofibers were produced by Solution Blow Spinning (SBS) technique, using poly(vinyl) pyrrolidone (PVP) as a spinning aid, ethyl alcohol as a solvent, tetraethylorthosilicate (TEOS) as a silica precursor and hydrochloric acid (HCl). Silica nanofibers were heat treated and characterized by X-ray diffraction (XRD), differential scanning calorimetry (DSC) and scanning electron microscopy (SEM). Scaffolds were produced with PLA (2 and 3%) dissolved in dimethylcarbonate (DMC) and Pluronic as surfactant. Samples were cooled in a liquid nitrogen bath for thermally induced phase separation (TIPS) and then lyophilized. The scaffolds were characterized by SEM. Micrographic images indicated that silica with 2% PLA scaffolds showed more satisfactory results due to their open structure, without fiber encapsulation. Thus, the TIPS/lyophilization-associated SBS technique was able to successfully produce hybrid silica/PLA.

**Keywords:** Scaffolds, Inorganic/organic Hybrid, Solution Blow Spinning.

## 1. Introdução

Os *scaffolds* são de grande importância para a engenharia de tecidos devido a possibilidade de serem utilizados para a reconstrução óssea [1-3]. Eles promovem e estimulam a regeneração natural do tecido ósseo e fornecem resistência

\*Email: ioneamorimbezerra@gmail.com (I. A. Bezerra Neta)

mecânica ao esqueleto durante o processo de cicatrização [1, 4]. É fundamental que os *scaffolds* apresentem porosidade, biocompatibilidade e boas propriedades mecânicas a fim de facilitar o crescimento celular e vascularização em toda a estrutura [5, 6].

Há diferentes estruturas atribuídas aos *scaffolds*, tais como *scaffolds* porosos biodegradáveis, *scaffolds* fibrosos, *scaffolds* formados por microsferas e *scaffolds* injetáveis [7, 8]. Recentemente houve um crescente interesse pelo desenvolvimento de *scaffolds* fibrosos por apresentarem elevada área superficial específica e uma estrutura porosa que favorece a adesão celular e facilita o transporte de nutrientes entre o *scaffold* e o ambiente externo, além de mimetizar a matriz extracelular. Essas características são fundamentais para um implante ósseo ser bem-sucedido [9-12].

Além disso, diversas pesquisas evidenciam o grande potencial de utilização das nanofibras cerâmicas para aplicações na área biomédica, com o uso aprimorado em biomateriais [13-16]. Dentre os diversos materiais usados para estas aplicações pode-se destacar o uso das nanofibras de sílica, por apresentar biocompatibilidade, baixa toxicidade e disponibilidade de síntese em larga escala [17-19]. Por outro lado, a síntese de *scaffolds* híbrido constituído por nanofibras de sílica/orgânico pode apresentar propriedades diferenciadas devido a combinação das propriedades da sílica e do material orgânico desejado.

Com relação as nanofibras, estas podem ser produzidas a partir de diversas técnicas. Atualmente, a técnica de fiação por sopro em solução (SBS) vem sendo reconhecida como uma técnica promissora para a produção de nanofibras de vários materiais [20-28] devido a possibilidade de produção em larga escala, ao seu custo reduzido, aparato simples para o seu funcionamento e por não apresentar riscos para o operador [23, 29]. Recentemente, Farias *et al.* [25] produziram com sucesso nanofibras de sílica utilizando a técnica de fiação por sopro em solução (SBS) com diâmetro médio de  $287 \pm 106$  nm.

Por outro lado, dentre as técnicas convencionais para a produção dos *scaffolds* com estrutura porosa, a técnica de separação de fases termicamente induzida (TIPS) seguida de liofilização é uma ferramenta poderosa para a produção de materiais porosos [3, 30].

Neste sentido, esse trabalho teve como objetivo produzir *scaffolds* híbridos porosos constituído por nanofibras de sílica e poli (ácido D, L- lático) (PDLLA) a partir das técnicas SBS e TIPS/liofilização.

## 2. Materiais e métodos

### Materiais

Poli(vinil) pirrolidona (Sigma Aldrich Chemistry) e tetraetilortosilicato (Sigma Aldrich Chemistry) foram usados como auxiliar de fiação e precursor da fase sílica, respectivamente. Álcool etílico absoluto (Synth) foi utilizado como solvente e ácido clorídrico (Cinética), como aditivo. Poli(ácido D, L- lático), (Biomater) e dimetilcarbonato, (Sigma-Aldrich Chemistry) foram utilizados como a fase

orgânica na obtenção dos *scaffolds* híbridos inorgânico/orgânico. O surfactante pluronic (Sigma Aldrich Chemistry) foi utilizado para auxiliar na formação dos poros.

### Obtenção de nanofibras de sílica

As nanofibras de sílica foram obtidas conforme metodologia previamente reportada [25]. Brevemente, o PVP foi dissolvido em etanol (5% m/v) sob agitação magnética até completa dissolução do polímero. Adicionaram-se 0,8 ml de TEOS e 100  $\mu$ l de HCl. A solução permaneceu sob agitação constante por cerca de uma hora, para em seguida ser submetida à fiação através da técnica de SBS. Os parâmetros do processo de fiação utilizados foram: taxa de injeção de 6,6 mL/h, ar comprimido a uma pressão de 0,34 MPa, protusão de 2mm, distância do bico de injeção até o coletor de 80 cm, incluindo o tubo metálico do forno tubular. Durante o processo, a solução foi ejetada atravessando um tubo metálico dentro de um forno tubular operando em temperatura de 300°C para facilitar a evaporação do solvente com a temperatura no interior do tubo de aproximadamente 70°C. As nanofibras de sílica/PVP obtidas foram calcinadas à temperatura de 700 °C por duas horas com taxa de aquecimento de 5 °C/min para a remoção do PVP e formação da fase sílica.

### Caracterização das Nanofibras

As nanofibras foram caracterizadas por difração de raios X (DRX) em um difratômetro de raios-X (XRD 6000, Shimadzu), com radiação  $K\alpha$  do Cu ( $\lambda=0,154$ nm). A caracterização morfológica foi realizada por meio da técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), utilizando o microscópio do modelo 1430 da marca LEO e o modelo SSX-550 da marca Shimadzu. As amostras foram metalizadas com ouro (Quorum, Q150R), durante 30s a 20mA. Os diâmetros das fibras foram verificados através do programa ImageJ (Versão 1.48, NIH, USA). As análises por calorimetria exploratória diferencial (DSC) das amostras foram realizadas no DSC-60 da Shimadzu sob atmosfera de argônio (50 ml/min) com porta amostra de alumínio.

### Preparação dos *scaffolds* híbridos Sílica/PDLLA

#### Preparação da Dispersão

As nanofibras de sílica produzidas foram dispersas em uma solução polimérica de PDLLA/DMC afim de formar dispersões. A concentração de PDLLA variou em 2 e 5% m/v e a concentração de sílica utilizada foi de 17% (nas composições de 5%) e 33% (nas composições de 2%) em relação ao polímero.

As soluções foram dispersas manualmente e utilizando o aparelho de ultrassom com tempo de 1 minuto para não promover a quebra da estrutura fibrilar.

#### Separação de Fases Termicamente Induzido (TIPS)/Liofilização

As dispersões foram submetidas ao banho de nitrogênio líquido, que em função do alto super-resfriamento provocou o processo de separação de fases quase que instantâneo. Em seguida foram liofilizadas, onde o solvente foi eliminado por sublimação para a formação dos *scaffolds* porosos.

#### Caracterização dos *scaffolds* Sílica/PDDLÁ

Os *scaffolds* híbridos Sílica/PDDLÁ foram analisados morfologicamente pelo microscópio eletrônico de varredura (MEV), modelo 450 FEI Quanta, Czech Republic. Os diâmetros das fibras e poros dos *scaffolds* foram verificados através do programa ImageJ (Versão 1.48, NIH, USA). As amostras secas foram pesadas e, em seguida, deixadas submersas em água durante 24h. Após o término do tempo, as amostras úmidas foram pesadas e através da Equação (1) calculou-se a porcentagem de absorção de água no *scaffold*.

$$AA(\%) = \frac{P_{\text{úmido}} - P_{\text{seco}}}{P_{\text{seco}}} \times 100 \quad (1)$$

### 3. Resultados e Discussão

A Figura 1 ilustra o difratograma de raio X das nanofibras de sílica calcinadas a 700 °C, o qual apresenta apenas uma banda larga, com  $2\theta$  variando entre 15 e 35° (com base na ficha cristalográfica JCPDS 52-1379), característica de sílica amorfa o que está de acordo com os resultados observados na literatura para amostras de sílica obtidas nesta temperatura [18, 31, 32].

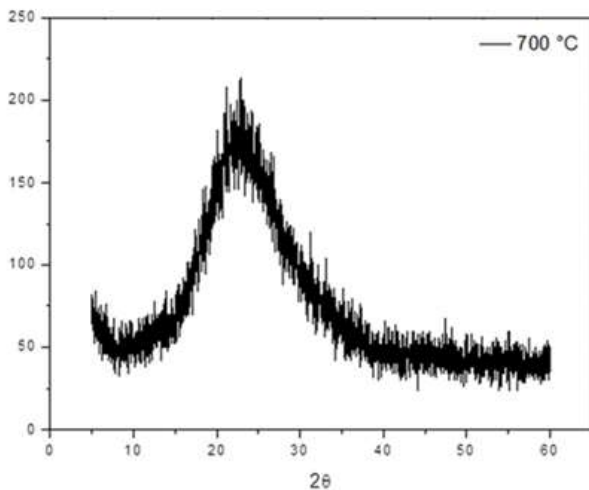


Figura 1 - Difratograma de raios X das nanofibras de sílica queimadas em 700 °C.

A Figura 2 ilustra a imagem micrográfica das nanofibras de sílica (a) e a imagem fotográfica da manta fibrosa obtida (b) após calcinação a 700°C. As nanofibras apresentam diâmetro médio em torno de  $269 \pm 117$  nm conforme observado na Figura 2c, em que 90% das nanofibras apresentam diâmetros inferiores a 400 nm.

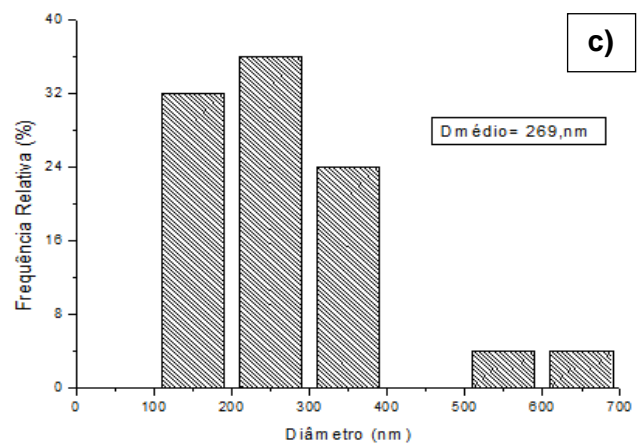
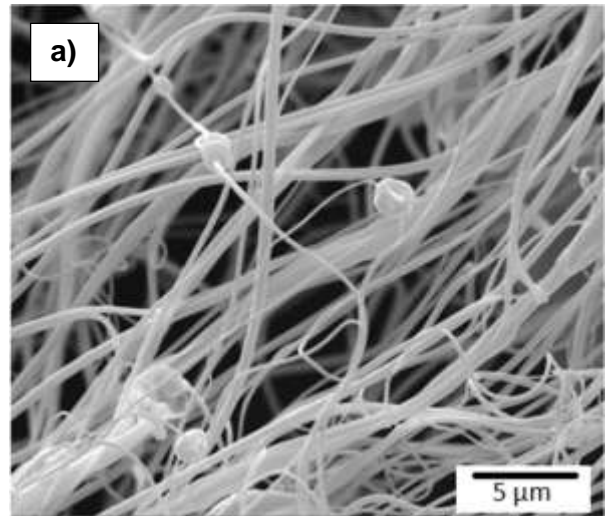


Figura 2 - Imagem micrográfica (a), fotografia da manta (b) e gráfico de distribuição de diâmetros das nanofibras de sílica (c).

As curvas DSC de fibra verde, do PVP e da fibra de sílica estão apresentadas na Figura 3. A curva DSC para o PVP apresentou uma banda (endotérmico) referente à absorção de água em aproximadamente 110°C. Um segundo

evento endotérmico pode ser observado em aproximadamente 173°C, esta flexão da curva deve ser atribuída à transição vítrea ( $T_g$ ) do polímero, que é na faixa de 170 °C, como relatado na literatura [33]. Os resultados da curva DSC para a fibra verde antes do tratamento térmico apresentaram também a região endotérmica referente à perda de água, em aproximadamente 97°C, sendo esta uma faixa de temperatura menor quando comparada ao PVP. Para a fibra de sílica, observa-se apenas uma banda representativa da evaporação da água, em aproximadamente 100°C.

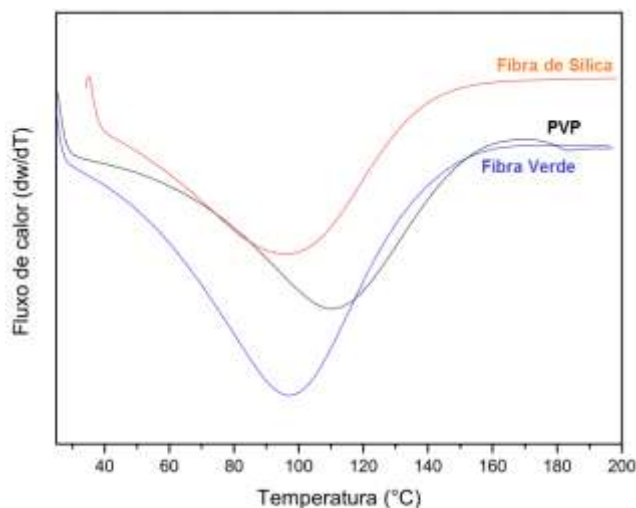


Figura 3 - Curvas DSC da fibra de sílica, de PVP e da fibra verde.

No *scaffold* híbrido cada componente tem uma função estrutural específica, assim como encontrado nos materiais híbridos. O polímero utilizado fornece a flexibilidade estrutural necessária, dando também sustentação e proteção a fibra frágil. A Figura 4(a) ilustra a imagem fotográfica do *Scaffold* produzido, o qual apresenta o formato do *elpendorf* utilizado como molde. O resfriamento criogênico das dispersões após a submersão dos *elpendorfs* no nitrogênio líquido leva, aparentemente, a um fluxo de calor radial, como ilustrado na Figura 4(b). Isso é evidenciado pela estrutura porosa do tipo colmeia formada para o sistema sílica/PDLLA/DMC com 5% m/v (polímero/solvente) e 17% de sílica (em relação ao polímero), cujos poros cresceram alinhados perpendicularmente a direção do seccionamento, ou seja, paralelamente a linhas de fluxo de calor. O diâmetro dos macroporos foram medidos de acordo com seção marcada na Figura 5a, sendo em torno de 6.548 $\mu$ m. Na Figura 5b devido a maior magnificação, observa-se que as paredes que formam as células das colmeias são compostas de estruturas nanométricas de poros em torno de 226  $\pm$  86 nm de diâmetro, comunicando uma célula a outra, conforme apontado pelo círculo verde.

Assim como na Figura 5b (ver círculo vermelho), na Figura 6 também observa-se que a quantidade de polímero utilizada encapsulou a fibra (círculo vermelho) de forma que a estrutura do *scaffold* ficou bastante fechada, o que pode ser prejudicial para sua interconectividade, sendo necessário uma redução da quantidade de polímero utilizado, para promover apenas o recobrimento da fibra e consequentemente uma estrutura com poros maiores.

Com relação a forma de agitação, a agitação manual (Figura 5), promoveu maior clareza na estrutura do tipo colmeia, em que as fibras deram ao *scaffold* um melhor direcionamento provocado através do resfriamento, quando comparada a estrutura formada pelos *scaffolds* obtidos utilizando agitação através do ultrassom (Figura 6). Além disso, nos *scaffolds* utilizando o ultrassom houve redução na quantidade de poros na parte superior, o que pode indicar quebra das fibras durante a procedimento.

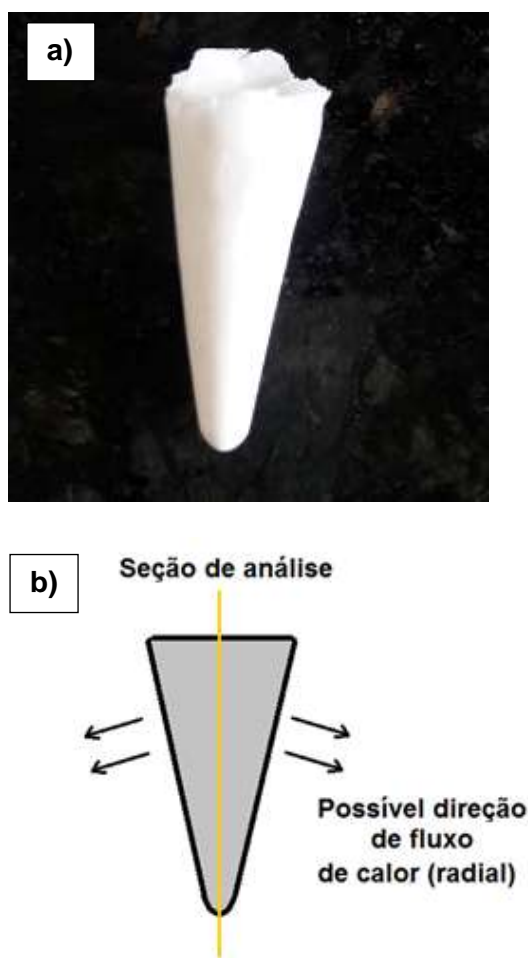


Figura 4 - Fotografia do *scaffold* produzido (a) e a imagem ilustrativa do *scaffold* e sua possível direção de fluxo de calor (b).



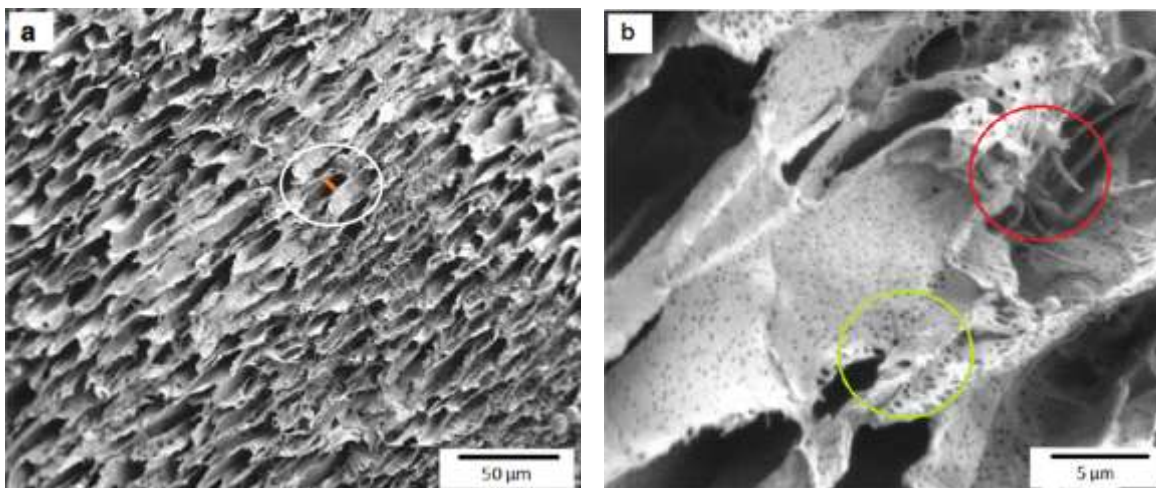


Figura 5 - Imagens micrográficas do *scaffold* híbrido de sílica/PDLLA com 5% m/v (polímero/solvente) e 17% de sílica (em relação ao polímero), agitada manualmente com corte transversal (a) e na superfície (b).

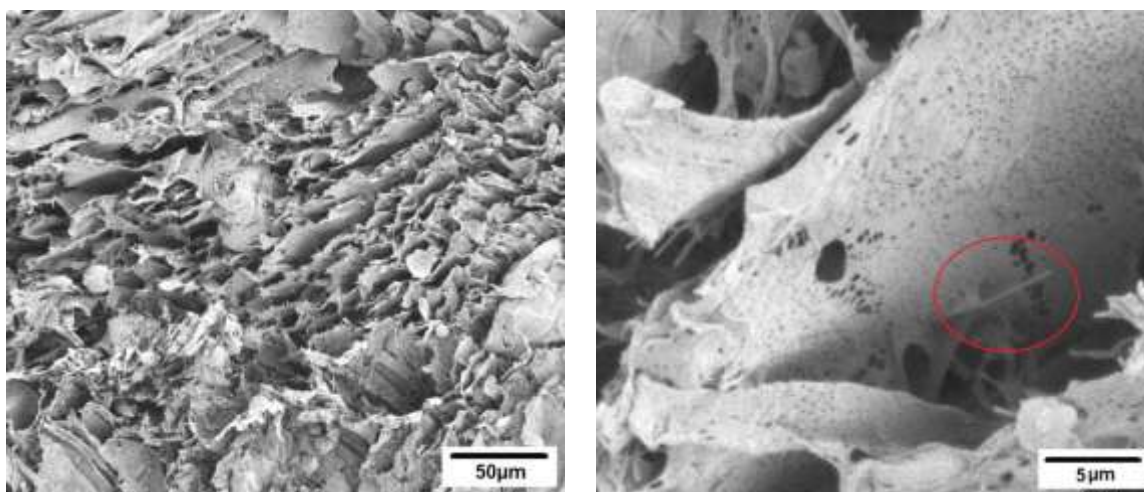


Figura 6 - Imagens micrográficas do *scaffold* híbrido de sílica/PDLLA com 5% m/v (polímero/solvente) e 17% de sílica (em relação ao polímero) agitada com ultrassom com corte transversal (a) e na superfície (b).

A Figura 7 apresenta as imagens micrográficas de *scaffolds* de Sílica/PDLLA com redução da proporção de polímero e uso do surfactante. O diâmetro médio dessas fibras recobertas pelo polímero foi de aproximadamente 3,8 μm, o que evidencia que mesmo reduzindo a quantidade de polímero houve o encapsulamento das fibras e conseqüente aumento dos diâmetros. Em contrapartida, pode-se observar que a redução da quantidade de polímero foi um fator de extrema importância para o melhor recobrimento da fibra, visto que

observa-se conservação da estrutura original da fibra e a formação de um *scaffold* com estrutura mais porosa, gerando espaços livre de aproximadamente 71 μm, proporcionando uma maior interconectividade das fibras, que é de fundamental importância para o crescimento celular. Tal estrutura também foi influenciada pelo uso do surfactante, que tem papel importante no aumento dos poros, devido a formação de bolhas quando este é utilizado.

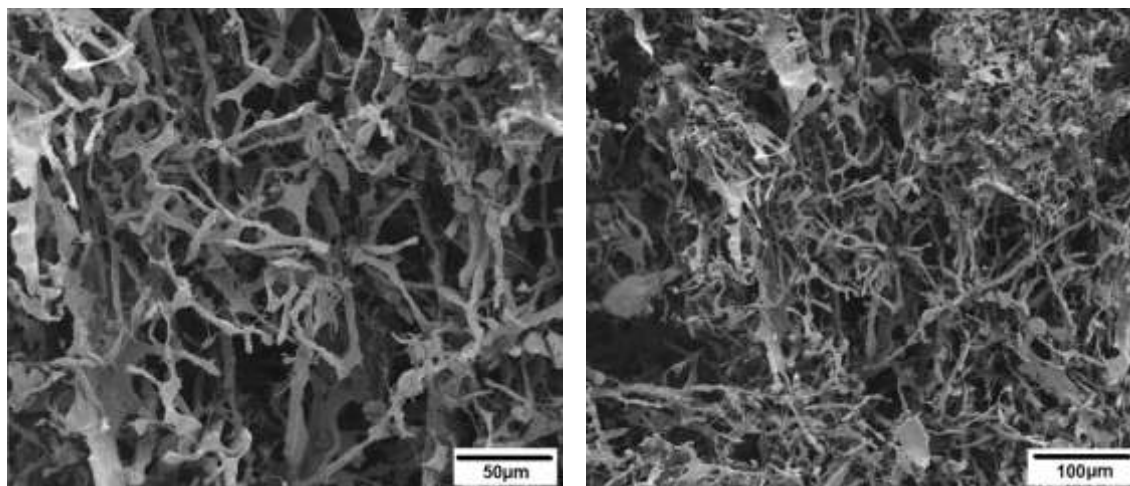


Figura 7 - Imagens micrográficas de *scaffolds* híbridos de sílica/PDLLA + Surfactante com 2% m/v (polímero/solvente) e 33% de sílica (em relação ao polímero).

Os testes de absorção de água nos *scaffolds* de sílica/PDLLA a 2 e 5% apontaram que a amostra com 2% de PDLLA obteve absorção de água de 189,7%, enquanto que a amostra com 5% de PDLLA (agitada manualmente) obteve absorção de água de 121,9%. Esta menor absorção de água quando comparada a anterior pode estar relacionada com a estrutura mais aberta e interconectada da amostra com menor teor de polímero como observadas nas imagens micrográficas.

#### Conclusões

Um simples método de obtenção de *Scaffolds* híbrido poroso constituído por nanofibras de sílica e poli(ácido D, L- lático) (PDLLA) foi desenvolvido através da associação das técnicas de fiação por sopro em solução e da separação de fases termicamente induzida seguida de liofilização. O *scaffold* com 5% m/v de PDLLA apresentou estrutura do tipo “colmeia” quando submetidos a agitação manual, apresentando poros mais abertos e estrutura mais uniforme quando comparado aos submetidos a agitação por ultrassom. Entretanto, esta quantidade de polímero promoveu total encapsulamento da fibra. O *Scaffold* com 2% m/v de polímero mais surfactante apresentou melhores resultados, com fibras expostas e poros mais abertos, além de apresentar uma maior absorção de água quando comparada com a amostra contendo 5% de polímero. Os *scaffolds* obtidos apresentam potencial uso para engenharia de tecido e/ou outros dispositivos.

#### Referências

- [1] Haugen, H. J., Monjo, M., Rubert, M., Verket, A., Lyngstadaas, S. P., Ellingsen, J. E., Rønold, H. J., Wohlfahrt, J. C. Porous ceramic titanium dioxide scaffolds promote bone formation in rabbit peri-implant cortical defect model. *Acta biomaterialia*, 9, 5390-9, 2013.
- [2] Naahidi, S., Jafari, M., Logan, M., Wang, Y., Yuan, Y., Bae, H., Dixon, B., Chen, P. Biocompatibility of hydrogel-based scaffolds for tissue engineering applications. *Biotechnology advances*, 35, 530-44, 2017.
- [3] Thavornnyutikarn, B., Chantarapanich, N., Sitthiseripratip, K., Thouas, G. A., Chen, Q. Bone tissue engineering scaffolding: computer-aided scaffolding techniques. *Progress in biomaterials*, 3, 61-102, 2014.
- [4] Tiainen, H., Wohlfahrt, J. C., Verket, A., Lyngstadaas, S. P., Haugen, H. J. Bone formation in TiO<sub>2</sub> bone scaffolds in extraction sockets of minipigs. *Acta biomaterialia*, 8, 2384-91, 2012.
- [5] Jazayeri, H. E., Rodriguez-Romero, M., Razavi, M., Tahriri, M., Ganjawalla, K., Rasoulianboroujeni, M., Malekshoaraie, M. H., Khoshroo, K., Tayebi, L. The cross-disciplinary emergence of 3D printed bioceramic scaffolds in orthopedic bioengineering. *Ceramics International*, 44, 1-9, 2018.
- [6] O'Brien, F. J. Biomaterials & scaffolds for tissue engineering. *Materials today*, 14, 88-95, 2011.
- [7] Dhandayuthapani, B., Yoshida, Y., Maekawa, T., Kumar, D. S. Polymeric scaffolds in tissue engineering application: a review. *International journal of polymer science*, 2011, 2011.
- [8] Mikos, A. G., Temenoff, J. S. Formation of highly porous biodegradable scaffolds for tissue engineering. *Electronic Journal of Biotechnology*, 3, 23-4, 2000.
- [9] Carbone, E. J., Jiang, T., Nelson, C., Henry, N., Lo, K. W.-H. Small molecule delivery through nanofibrous scaffolds for musculoskeletal regenerative engineering. *Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine*, 10, 1691-9, 2014.
- [10] Fadaie, M., Mirzaei, E., Geramizadeh, B., Asvar, Z. Incorporation of nanofibrillated chitosan into electrospun PCL nanofibers makes scaffolds with enhanced

- mechanical and biological properties. Carbohydrate polymers, 199, 628-40, 2018.
- [11] Haider, A., Haider, S., Kang, I.-K. A comprehensive review summarizing the effect of electrospinning parameters and potential applications of nanofibers in biomedical and biotechnology. Arabian Journal of Chemistry, 11, 1165-88, 2018.
- [12] Rezvani, Z., Venugopal, J. R., Urbanska, A. M., Mills, D. K., Ramakrishna, S., Mozafari, M. A bird's eye view on the use of electrospun nanofibrous scaffolds for bone tissue engineering: Current state-of-the-art, emerging directions and future trends. Nanomedicine: Nanotechnology, Biology and Medicine, 12, 2181-200, 2016.
- [13] Andiappan, M., Sundaramoorthy, S., Panda, N., Meiyazhaban, G., Winfred, S. B., Venkataraman, G., Krishna, P. Electrospun eri silk fibroin scaffold coated with hydroxyapatite for bone tissue engineering applications. Progress in biomaterials, 2, 6, 2013.
- [14] Balasubramanian, S., Gurumurthy, B., Balasubramanian, A. Biomedical applications of ceramic nanomaterials: A review. International Journal of Pharmaceutical Sciences Research, 8, 4950-9, 2017.
- [15] Nitta, S., Kaketani, S., Iwamoto, H. Development of chitosan-nanofiber-based hydrogels exhibiting high mechanical strength and pH-responsive controlled release. European Polymer Journal, 67, 50-6, 2015.
- [16] Samadian, H., Mobasheri, H., Hasanpour, S., Ai, J., Azamie, M., Faridi-Majidi, R. Electro-conductive carbon nanofibers as the promising interfacial biomaterials for bone tissue engineering. Journal of Molecular Liquids, 112021, 2019.
- [17] Guo, G., Fan, Y., Zhang, J.-F., Hagan, J. L., Xu, X. Novel dental composites reinforced with zirconia-silica ceramic nanofibers. Dental Materials, 28, 360-8, 2012.
- [18] Krissanasaeranee, M., Vongsetskul, T., Rangkupan, R., Supaphol, P., Wongkasemjit, S. Preparation of Ultra-Fine Silica Fibers Using Electrospun Poly (Vinyl Alcohol)/Silatrane Composite Fibers as Precursor. Journal of the American Ceramic Society, 91, 2830-5, 2008.
- [19] Liberman, A., Mendez, N., Trogler, W. C., Kummel, A. C. Synthesis and surface functionalization of silica nanoparticles for nanomedicine. Surface science reports, 69, 132-58, 2014.
- [20] Behrens, A. M., Casey, B. J., Sikorski, M. J., Wu, K. L., Tutak, W., Sandler, A. D., Kofinas, P. In situ deposition of PLGA nanofibers via solution blow spinning. ACS Macro Letters, 3, 249-54, 2014.
- [21] Bonan, R. F., Bonan, P. R., Batista, A. U., Sampaio, F. C., Albuquerque, A. J., Moraes, M. C., Mattoso, L. H., Glenn, G. M., Medeiros, E. S., Oliveira, J. E. In vitro antimicrobial activity of solution blow spun poly (lactic acid)/polyvinylpyrrolidone nanofibers loaded with Copaiba (Copaifera sp.) oil. Materials Science and Engineering: C, 48, 372-7, 2015.
- [22] Cena, C., Torsoni, G., Zadorosny, L., Malmonge, L., Carvalho, C., Malmonge, J. BSCCO superconductor micro/nanofibers produced by solution blow-spinning technique. Ceramics International, 43, 7663-7, 2017.
- [23] Costa, D. L., Leite, R. S., Neves, G. A., de Lima Santana, L. N., Medeiros, E. S., Menezes, R. R. Synthesis of TiO<sub>2</sub> and ZnO nano and submicrometric fibers by solution blow spinning. Materials Letters, 183, 109-13, 2016.
- [24] da Costa Farias, R. M., Menezes, R. R., Oliveira, J. E., de Medeiros, E. S. Production of submicrometric fibers of mullite by solution blow spinning (SBS). Materials Letters, 149, 47-9, 2015.
- [25] Farias, R. M. C., Severo, L. L., da Costa, D. L., de Medeiros, E. S., Glenn, G. M., de Lima Santata, L. N., de Araújo Neves, G., Kiminami, R. H. G. A., Menezes, R. R. Solution blow spun spinel ferrite and highly porous silica nanofibers. Ceramics International, 44, 10984-9, 2018.
- [26] da Silva Parize, D. D., Foschini, M. M., de Oliveira, J. E., Klamczynski, A. P., Glenn, G. M., Marconcini, J. M., Mattoso, L. H. C. Solution blow spinning: parameters optimization and effects on the properties of nanofibers from poly (lactic acid)/dimethyl carbonate solutions. Journal of materials science, 51, 4627-38, 2016.
- [27] Medeiros, E. S., Glenn, G. M., Klamczynski, A. P., Orts, W. J., Mattoso, L. H. Solution blow spinning: A new method to produce micro-and nanofibers from polymer solutions. Journal of applied polymer science, 113, 2322-30, 2009.
- [28] Oliveira, J. E., Moraes, E. A., Costa, R. G., Afonso, A. S., Mattoso, L. H., Orts, W. J., Medeiros, E. S. Nano and submicrometric fibers of poly (D, L-lactide) obtained by solution blow spinning: Process and solution variables. Journal of applied polymer science, 122, 3396-405, 2011.
- [29] Silva, T. H., Oliveira, J. E. d., Medeiros, E. S. d. Obtenção de micro e nanofibras de PVC pela técnica de Fiação por Sopro em Solução. Polímeros, 25, 229-35, 2015.
- [30] Nam, Y. S., Park, T. G. Biodegradable polymeric microcellular foams by modified thermally induced phase separation method. Biomaterials, 20, 1783-90, 1999.
- [31] Matthew, R. A., Gopi, M. M., Menon, P., Jayakumar, R., Vijayachandran, L. S. Synthesis of electrospun silica nanofibers for protein/DNA binding. Materials Letters, 184, 5-8, 2016.

- [32] Wang, Q., Li, B.-Z., Li, Y. Preparation and characterization of helical carbon/silica nanofibers with lamellar mesopores on the surfaces. *Chinese Chemical Letters*, 25, 253-6, 2014.
- [33] Franzoi, A. C. Propriedades térmicas, espectroscópicas e eletroquímicas: complexos de poli (vinilpirrolidona)/tiocianato de Cu (II) e blendas poli (vinilpirrolidona)/poli (4-vinilpiridina) [dissertação de mestrado]. Florianópolis: Universidade Federal de Santa Catarina, Curso de Pós-Graduação em Química, Departamento de Química; 2007.