

**UNIVERSIDADE TECNOLÓGICA FEDERAL DO PARANÁ  
DEPARTAMENTO ACADÊMICO DE QUÍMICA  
CURSO SUPERIOR DE LICENCIATURA EM QUÍMICA**

**RICARDO LUIZ DE SOUZA**

**ESTUDO SOBRE ELETROFIAÇÃO DE QUITOSANA**

**TRABALHO DE CONCLUSÃO DE CURSO**

LONDRINA

2016

**RICARDO LUIZ DE SOUZA**

**ESTUDO SOBRE ELETROFIAÇÃO DE QUITOSANA**

Trabalho de Conclusão de Curso de graduação apresentado à disciplina de TCC 2 da Universidade Tecnológica Federal do Paraná – UTFPR, como requisito parcial para a obtenção do título de licenciado.

Orientadora: Profa. Priscila Schroeder Curti

LONDRINA

2016

## **TERMO DE APROVAÇÃO**

### **ESTUDO SOBRE ELETROFIAÇÃO DE QUITOSANA**

por

**RICARDO LUIZ DE SOUZA**

Este Trabalho de Conclusão de Curso (TCC) foi apresentado em 20/06/2016 como requisito parcial para a obtenção do título de Licenciatura em Química. O candidato foi arguido pela Banca Examinadora composta pelos professores abaixo assinados. Após deliberação, a Banca Examinadora considerou o trabalho aprovado.

---

Professora Orientadora  
Profa. Dra. Priscila Schroeder Curti

---

Membro titular  
Prof. Dr. Fabio Cezar Ferreira

---

Membro titular  
Prof. Dr. Prof. Fabiano Moreno Peres

- O Termo de Aprovação assinado encontra-se na Coordenação do Curso –

## EPÍGRAFE



Fernando Sabino

## RESUMO

SOUZA, Ricardo L. de. **Estudo sobre eletrofiação de quitosana**. 2016. 61 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Atualmente vários tipos de polímeros são utilizados em inúmeras aplicações, tais como nas áreas farmacêutica, alimentícia, membranas de filtração, tratamento de água, engenharia de tecidos, produção de células combustíveis, dentre outras. Cada vez mais tem sido observada a necessidade de se utilizar polímeros que sejam biodegradáveis, pois apresentam a vantagem de sofrerem rápida degradação. Os polímeros biodegradáveis podem ser de origem natural ou sintética, sendo importante que os polímeros naturais apresentem propriedades semelhantes aos polímeros sintéticos, que são utilizados em maior escala. Um dos polímeros naturais amplamente estudados, com o intuito de substituir alguns polímeros sintéticos, é a quitosana devido ser o segundo polímero natural mais abundante na natureza. Estudos mostram que a quitosana pode ser processada nas formas de filmes, partículas, membranas, fibras, dentre outras. Assim, uma das técnicas de processamento que pode ser usada para obter de fibras poliméricas é a eletrofiação, que consiste em um procedimento relativamente simples e de baixo custo. Neste processo são produzidas fibras com diâmetros que variam da escala nanométrica à micrométrica, conferindo à manta fibrilica uma elevada área superficial, podendo ter um maior contato com o meio no qual está inserido. Nesse trabalho, foi estudada a solubilidade da quitosana em solventes ácidos, em variadas concentrações, visando utilizar soluções deste polímero para obtenção de mantas fibrilicas por meio da técnica de eletrofiação.

**Palavras-chave:** Biopolímeros. Eletrofiação. Fibras poliméricas. Quitosana.

## ABSTRACT

SOUZA, Ricardo L. de. : **Chitosan electrospinning study**. 2016. 61 p. Trabalho de Conclusão de Curso (Curso de Licenciatura em Química). Universidade Tecnológica Federal do Paraná-UTFPR. Londrina, Paraná.

Nowadays many kinds of polymers are being used in innumerable applications areas, such as pharmaceutical, food industry, filtration membranes, water treatment, tissue engineering, fuel cells, and others. Recently, it has been observed a great necessity to use biodegradable polymers, because they presents the advantage of undergoing an accelerated degradation. The source of biodegradable polymers can be natural or synthetic, which is important the natural polymers present similar properties, compared to the synthetics, used in large scale. Chitosan is a second natural polymer most abundant in nature, therefore it is broadly studied, in order to replace some synthetic polymer. Many studies indicate that the chitosan can be processed in the shape of films, particles, membranes, fibers, and others. Thus, one way of to obtain polymeric fibers is using the electrospinning technique, which consists in a relatively simple and inexpensive process. In this technique, it can obtain fibers exhibiting diameters in the range of nanometric to micrometric scale, with high surface area. Thus, in this work, it was studied the chitosan solubility, in different acid solvents at different concentrations, aiming to obtain the electrospun chitosan fibers.

**Keywords:** Biopolymers. Electrospinning. Polymeric fibers. Chitosan.

## LISTAS DE ABREVIATURAS

AF	Ácido fórmico
ddp	Diferença de potencial
DCA	Ácido dicloroacético
DCM	Diclorometano
DMF	Dimetilformamida
GD	Grau de desacetilação
HAc	Ácido acético
HCl	Ácido clorídrico
HMw	Massa molar ponderal alta
kV	Medida de tensão elétrica (1000 Volts)
LMw	Massa molar ponderal baixa
MEV	Microscopia eletrônica de varredura
MMv	Massa molar viscosimétrica
Mw	Massa molar ponderal
MMw	Massa molar ponderal média
NaAc	Acetato de sódio
PCL	Poli- $\epsilon$ -caprolactona
PEO	poli(óxido de etileno)
MM	Massa molar
QTS	Quitosana
TFA	ácido trifluoroacético

## SUMÁRIO

1 INTRODUÇÃO .....	9
2 OBJETIVOS.....	10
2.1 OBJETIVO GERAL .....	10
2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS .....	10
3 JUSTIFICATIVA .....	11
4 REFERENCIAL TEÓRICO.....	12
4.1 POLÍMEROS .....	12
4.2 BIOPOLÍMEROS .....	14
4.2.1 Quitina e Quitosana .....	16
4.3 NANOFIBRAS POLIMÉRICAS .....	18
4.4 ELETROFIAÇÃO.....	19
4.4.1 Parâmetros que influenciam o processo de eletrofiação .....	22
4.4.1.2 Parâmetros do processamento .....	25
4.4.1.3 Parâmetros ambientais.....	27
4.5 ELETROFIAÇÃO DA QUITOSANA .....	28
5 MATERIAIS E MÉTODOS .....	38
5.1. MATERIAIS .....	38
5.1.1 Testes de solubilidade da quitosana em diferentes solventes .....	38
5.1.2 Determinação da massa molar viscosimétrica da quitosana.....	38
5.1.3 Eletrofiação da quitosana .....	38
5.2 MÉTODOS .....	39
5.2.1 Solubilidade da quitosana.....	39
5.2.2. Determinação da massa molar viscosimétrica da quitosana .....	39
5.2.3 Eletrofiação das soluções poliméricas .....	41
5.2.4 Análise morfológica .....	42
6 RESULTADOS E DISCUSSÃO .....	43
6.1 TESTES DE SOLUBILIDADE DA QUITOSANA EM VARIADOS SOLVENTES .	43
6.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA DA QUITOSANA ...	44
6.3 ELETROFIAÇÃO.....	47
7 CONCLUSÃO.....	53
7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS .....	53
REFERÊNCIAS .....	54

## 1 INTRODUÇÃO

O mundo da ciência vem sendo impulsionado por vários avanços na área de nanotecnologia, que tem como objetivo criar novos materiais e aperfeiçoar processos, sendo baseada na capacidade de manipulação de átomos e moléculas. Muitas são as áreas nas quais pode-se aplicar a nanotecnologia, sendo esta considerada uma ciência multidisciplinar, ou seja, abrange os conceitos de Química, Física, Biologia, engenharias, dentre outras áreas (BORSCHIVER et al., 2005).

A eletrofiação é uma técnica de processamento que pode se basear em conceitos da nanotecnologia, sendo um método relativamente simples e de baixo custo, capaz de produzir mantas a partir de fibras de diversos polímeros, com diâmetros que variam de 10 nanômetros (nm) até 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ); essas fibras também apresentam comprimento relativamente longo, considerável porosidade, elevada permeabilidade e estrutura flexível (FRIDRIKH et al., 2003; MERLINI et al., 2014).

Várias pesquisas vêm sendo desenvolvidas, a fim de utilizar a técnica de eletrofiação para a obtenção de nanofibras a partir de soluções poliméricas. De acordo com Silva (2012), nanofibras são fibras com diâmetros na escala nanométrica ( $10^{-9}$  m), ou seja, milhares de vezes menores do que os diâmetros de uma fibra têxtil comum. O processo de eletrofiação produz nanofibras contínuas, constituídas de uma alta razão área superficial/volume, gerando uma rede com diversas interconexões. Essa característica facilita a permeação a determinados gases ou a adesão e crescimento celular, tornando-se muito útil, por exemplo, para a engenharia de tecidos (MA et al., 2011; SHALUMON et al., 2011).

Assim nesse trabalho foi realizado um levantamento bibliográfico sobre o uso da técnica de eletrofiação para o processamento da quitosana em solução. Além disso, também foram realizados experimentos de eletrofiação de quitosana em diferentes condições experimentais, baseados nos trabalhos encontrados na literatura, com intuito de obter fibras eletrofiadas.

## 2 OBJETIVOS

### 2.1 OBJETIVO GERAL

Realizar um estudo acerca da utilização da técnica de eletrospinning (*electrospinning*), como forma de processamento para obter fibras de quitosana, classificado como um polímero de origem natural (biopolímero).

### 2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Realizar uma pesquisa na literatura sobre a utilização da técnica de eletrospinning para a obtenção de mantas fibrilicas, a partir de polímeros de origem natural.
- Testar a solubilidade da quitosana em solventes ácidos e verificar em quais concentrações seria possível eletrofiar as soluções.
- Determinar a massa molar viscosimétrica da quitosana analisada.
- Realizar experimentos de eletrospinning das soluções testadas, a fim de analisar a eletrofiabilidade da quitosana.

### 3 JUSTIFICATIVA

Desde o início do século XX até os dias atuais a sociedade contemporânea tem utilizado demasiadamente os mais variados tipos de polímeros em prol do melhoramento de sua qualidade de vida. No entanto, devido à boa durabilidade da maioria dos produtos produzidos a partir de materiais poliméricos, somado ao rápido descarte dos mesmos, em função do consumismo desenfreado da população, vem surgindo um grave problema: a geração de lixo, principalmente nas áreas urbanas. Esse lixo, em sua grande maioria, é constituído por produtos que foram produzidos a partir de polímeros sintéticos, os quais podem levar centenas de anos para se decompor (ROSA et al., 2002). Assim, torna-se cada vez mais imprescindível o desenvolvimento de soluções satisfatórias para os problemas ambientais gerados pelo descarte desses produtos, que muitas vezes não são adequadamente enviados às empresas recicladoras. Com isso, a comunidade científica tem enfrentado grandes desafios na busca de soluções, seja do ponto de vista ambiental, social ou econômico. A classe de polímeros de origem natural e biodegradável (biopolímeros) pode ser uma excelente alternativa na substituição dos polímeros convencionais. Desse modo, as pesquisas e o desenvolvimento de produtos obtidos a partir de polímeros biodegradáveis são de fundamental importância, a fim de tentar atenuar os problemas ambientais (ROSA et al., 2002; FORMOLO et al., 2003; MEDEIROS et al., 2005).

Assim, no presente trabalho realizou-se um levantamento bibliográfico sobre o uso da técnica de eletrofiação para o processamento da quitosana em solução. Além disso, também foram realizados experimentos de eletrofiação de quitosana em diferentes condições experimentais, baseados nos trabalhos encontrados na literatura, com intuito de obter fibras eletrofiadas. Também foi avaliada a solubilidade da quitosana em solventes ácidos (ácido acético, ácido fórmico) puros ou diluídos em água, assim como em quais concentrações seria possível eletrofiar esse polímero. Além disso, esse trabalho também poderá despertar o interesse sobre esse assunto de grande relevância, que vem se destacando nas áreas científica e comercial, com o objetivo de que haja um contínuo desenvolvimento tecnológico, porém, com a menor degradação possível do meio ambiente.

## 4 REFERENCIAL TEÓRICO

### 4.1 POLÍMEROS

A palavra polímero tem origem grega e significa *poli* (muitos) *mero* (unidade de repetição) (CANEVAROLO JR, 2006 p.21). Um polímero pode ser compreendido como uma macromolécula formada a partir de ligações intra e intermoleculares de centenas até milhares de meros, que são as menores unidades de repetição suscetíveis de sofrer reação, constituindo sua matéria prima. Conforme os monômeros vão se conectando formando os meros, as propriedades físico-químicas do polímero também se alteram, podendo conferir diferentes características e propriedades aos produtos formados. As variações dessas propriedades dependem do tipo de ligação química, da forma e comprimento das ramificações existentes nas cadeias poliméricas. Nem todos os compostos de baixa massa molecular podem efetivamente formar polímeros (MANO, MENDES, 1999, p. 3-15). O processo para a formação de um polímero é definido como polimerização. A eficácia da síntese de um polímero depende do número de grupos funcionais presente na estrutura química dos meros, denominada funcionalidade, e que deve ser no mínimo igual a dois (CANEVAROLO JR., 2006, p. 21).

De acordo com Mano e Mendes (1999, p. 3-15) todos os polímeros são considerados macromoléculas. Em escala industrial, a grandeza dos pesos moleculares dos polímeros está na faixa entre  $10^4$  e  $10^6$ . Esses materiais são geralmente aplicados em processos de engenharia e podem ser classificados conforme as informações apresentadas na Tabela 1.

**Tabela 1 - Classificação dos polímeros**

<b>Critério</b>	<b>Classe do polímero</b>
Origem do polímero	Natural Sintético
Número de monômeros	Homopolímero Copolímero
Método de preparação do polímero	Polímero de adição Polímero de condensação Modificação de outros polímeros
Estrutura Química da cadeia polimérica	Poli-hidrocarboneto Poliamida Poliéster Etc.
Encadeamento de cadeia polimérica	Sequência cabeça-cauda Sequência cabeça-cabeça, cauda-cauda
Configuração dos átomos da cadeia polimérica	Sequência cis Sequência trans
Taticidade da cadeia polimérica	Isotático Sindiotático Atático
Fusibilidade e/ou solubilidade do polímero	Termoplástico Termorrígido
Comportamento mecânico do polímero	Borracha ou elastômero Plástico Fibra

Fonte: (MANO; MENDES, 1999).

Em diversas circunstâncias algumas propriedades desejadas podem não estar presentes nos homopolímeros e copolímeros existentes. Sendo assim, uma forma de se obter materiais poliméricos com propriedades esperadas, sem a necessidade de sintetizar um novo polímero, é utilizar a técnica de obtenção de blendas poliméricas. Nessa técnica, faz-se a mistura de dois ou mais polímeros, no estado fundido ou em solução, obtendo materiais com propriedades diferenciadas, comparados aos polímeros que lhe deram origem, sem a necessidade de desenvolvimento de novas tecnologias e técnicas de polimerização (DE PAOLI, 2008, p. 5).

## 4.2 BIOPOLÍMEROS

Atualmente os polímeros biodegradáveis vêm se destacando cada vez mais no cenário mundial. Isso ocorre devido à necessidade crescente da produção de materiais duráveis e que possam degradar rapidamente após o descarte, sem a geração de produtos de degradação tóxicos ao meio ambiente. Os polímeros biodegradáveis apresentam essa característica, pois, devido à ação de micro-organismos, tais como fungos, algas e bactérias, formam como produtos de degradação apenas dióxido de carbono, água e biomassa (composto de baixa massa molecular) (FALCONE; AGNELLI; FARIA, 2007).

De acordo com Franchetti e Marconato (2006), os polímeros naturais (biopolímeros) são formados durante o ciclo de crescimento de organismos vivos. Sua síntese normalmente se dá por meio de reações catalisadas por enzimas, a partir de monômeros ativados, ocorrendo no interior das células por processos metabólicos complexos. De modo geral, algumas características gerais que os polímeros naturais apresentam, que são interessantes e importantes são: baixa reatividade, atoxicidade, baixo custo, biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades filmogênicas, não são prejudiciais ao meio ambiente e podem ser encontrados em grande quantidade e com facilidade na natureza (VASCONCELOS; ARAUJO; SANTANA, 2015; GUO et al., 1998).

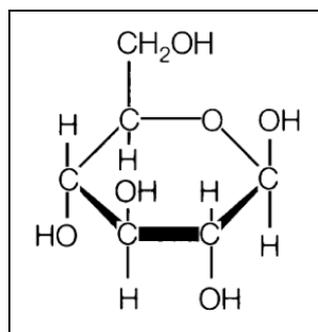
Existe uma enorme quantidade e variabilidade de polímeros de origem natural, tais como o poli(3-hidroxibutirato), conhecido comercialmente como PHB, pertencente à classe geral dos poliésteres, e obtido de fonte bacteriana (GONÇALVES et al., 2009). As proteínas, que são polímeros de origem animal, podem ser utilizadas para produção de fibras (FINKLER et al., 2005). Outra classe bastante comum e utilizada de polímeros constituída de proteínas animais, portanto biodegradável, são os polipeptídeos, bastante utilizados em aplicações farmacêuticas (FRANCHETTI; MARCONATO, 2006; PITT; BOING; BARROS, 2011). Esses são alguns exemplos de classes de polímeros biodegradáveis e algumas aplicabilidades dos mesmos. Por se tratar de um campo bastante vasto, existem muitos outros polímeros e aplicações que poderiam ser citados.

Contudo, esse trabalho está focado no estudo do biopolímero quitosana, pertencente a uma classe de polímeros amplamente utilizada em diversas aplicações da biotecnologia e medicina: os polissacarídeos. Algumas das principais

propriedades dos polissacarídeos são a sua abundância na natureza, biodegradabilidade, atoxicidade (EIRAS et al.,2007). Essas características tornam os polissacarídeos um objeto de estudo interessante e promissor.

Os polissacarídeos são biopolímeros. De forma geral, são formados a partir de unidades básicas de glicose, cuja estrutura química é apresentada na Figura 1. Os polissacarídeos podem ser classificados como homopolissacarídeos ou heteropolissacarídeos. Tais macromoléculas podem apresentar características polares e podem desempenhar importante papel em aplicações, tais como agente espessante, emulsificante, hidratante e gelificante. Essas características tornam os polissacarídeos altamente atrativos para o setor industrial, principalmente de alimentos e farmacêutico (RINAUDO, 2008; FRANCHETTI; MARCONATO; 2006).

Alguns polissacarídeos amplamente utilizados são a celulose (Figura 2a), presente na madeira, algodão e outras fontes de origem vegetal; a quitina (Figura 2b), originada de crustáceos; a quitosana (Figura 2c), derivada da quitina, sendo muito usada na área de medicina, por possuir boa biocompatibilidade e a goma xantana, um produto de biossíntese microbiana (Figura 2d), que é um polímero com propriedades hidrofílicas aplicado nas áreas de cosméticos, alimentos e farmacêutica (FRANCHETTI; MARCONATO; 2006).



**Figura 1: estrutura química da glicose.**

**Fonte: Wikipédia (2016)**

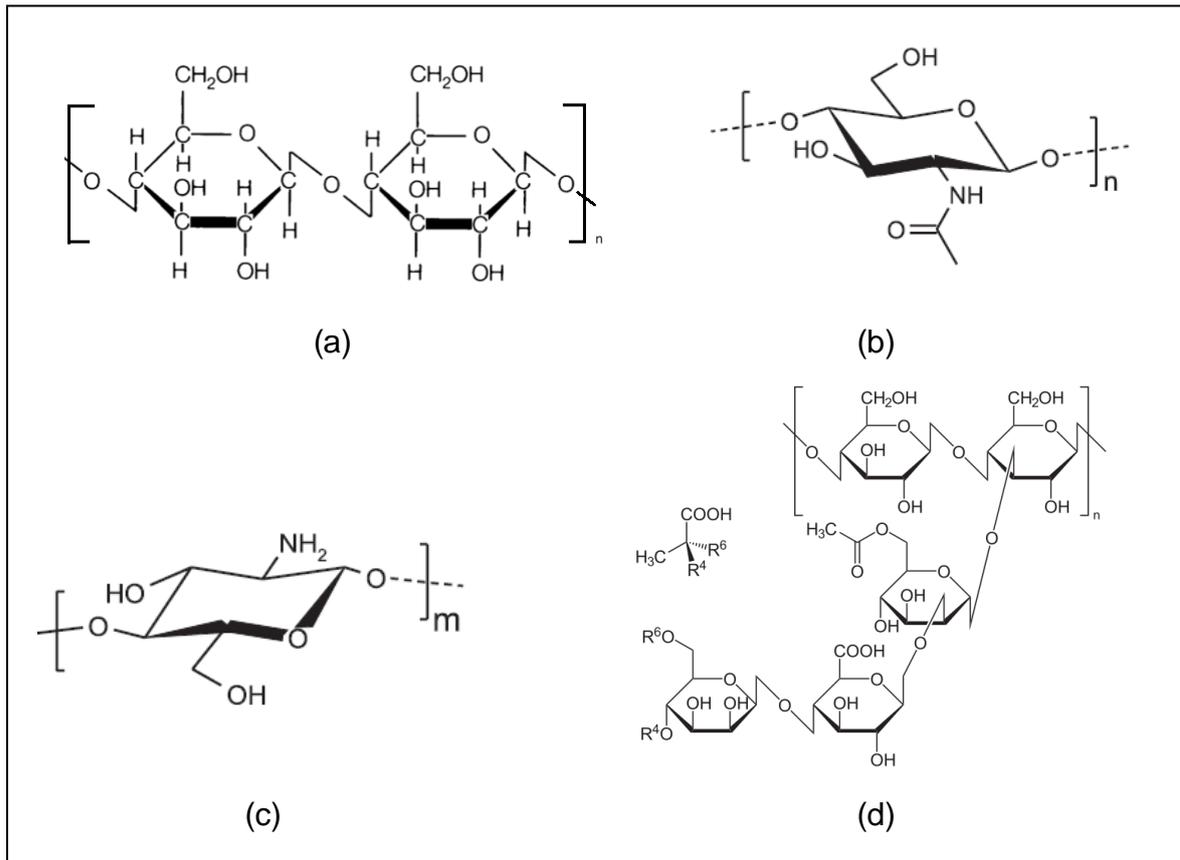


Figura 2: unidade repetitiva: (a) celulose, (b) quitina, (c) quitosana e (d) xantana.

Fonte: Silva, Santos e Ferreira (2006); Myorganicchemistry (2016).

#### 4.2.1 Quitina e Quitosana

A quitina é o segundo biopolímero mais abundante da natureza, depois da celulose, cujas unidades repetitivas são apresentadas nas Figuras 2b e 2a, respectivamente. A quitina é um polissacarídeo formado por moléculas de açúcares do tipo  $\beta$ -(1-4)-2-acetamido-2-deoxi-D-glicose (N-acetilglicosamina). Essa estrutura assemelha-se à da celulose; o que diferencia esses dois polímeros é a substituição do grupo hidroxila do carbono 2 na celulose, pelo grupo acetamino na quitina. A quitina é produzida a partir de fontes naturais, tais como: fungos, exoesqueletos de crustáceos, algas diatomáceas e insetos. (FRANCO et al, 2005; DIAS, 2013; ALBUQUERQUE, 2009; ANDRADE, 2012; DALLAN, 2005).

A quitosana (QTS) é um polímero linear, natural, biodegradável, biocompatível, atóxico, insolúvel na maioria dos solventes, sendo degradado por várias enzimas proteolíticas. A quitosana é derivada da N-desacetilação da quitina, possuindo atividade antimicrobiana, e cuja unidade monomérica principal é a  $\beta$ -1,4

N-acetilglucosamina, apresentada na Figura 2c (MARICATO, 2010; ALBUQUERQUE, 2009). De acordo com Dallan (2005), no processo da desacetilação alcalina da quitina, para a obtenção da quitosana, as ligações N-acetil da quitina são quebradas. Assim, é formada a D-glicosamina, que possui um grupo amino livre.

A quitosana não deve ser considerada como uma macromolécula uniforme, e sim como um grupo polimérico parcialmente desacetilado, necessitando possuir grau de desacetilação superior a 50% (CRAVEIRO; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1999; DALLAN, 2005; Silva; Santos; Ferreira, 2006).

As características e aplicações que a quitosana pode apresentar dependem diretamente do seu grau de desacetilação (GD) e também do tamanho da cadeia polimérica; ou seja, para se conseguir as condições desejadas, deve-se possuir um rígido controle das condições do processo de produção da quitosana (DALLAN, 2005; CAMPANA-FILHO et al., 2007). Esse polímero possui características importantes, tais como, insolubilidade em água, meios alcalinos, álcool e acetona. Porém, é totalmente solúvel em soluções aquosas ligeiramente ácidas, desde que o pH seja mantido abaixo de seis. Alguns autores realizaram estudos e mostraram que a quitosana é solúvel em ácido acético, ácido fórmico ou a mistura deles, tanto em meio aquoso, quanto usando a mistura desses ácidos concentrados, utilizados no preparo de soluções para o processo de eletrofição de fibras (DUAN et al., 2004; ANDRADE, 2012; BIZARRIA, 2012; MIN et al., 2004; NAAZ, 2013; NISTA; MELO, MEI, 2015; SCHUEREN et al., 2012). A quitosana também é solúvel em alguns ácidos inorgânicos, como: ácidos nítrico, perclórico e fosfórico (DALLAN, 2005; CAMPANA-FILHO et al., 2007). A solubilidade da quitosana em meio ácido aquoso ocorre em virtude da protonação dos grupos aminos, presentes em suas unidades glicosamina, gerando cargas positivas ( $-\text{NH}_3^+$ ) na solução. Porém, sua solubilização necessita de forte agitação por períodos longos e, em alguns casos, requer aquecimento para ser completamente dissolvida (DALLAN, 2005).

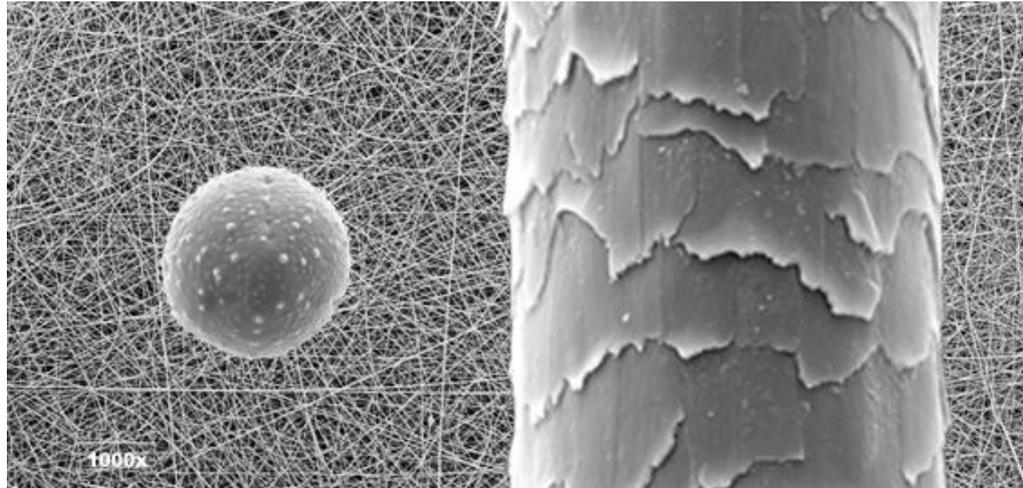
A quitosana é amplamente pesquisada para aplicação em diversas áreas como: indústria alimentícia, ciências biológicas, liberação de fármacos, engenharia de tecidos, biocatálise, tratamento de águas residuais, entre outras; isso por que esse polímero apresenta propriedades muito interessantes, tais como biocompatibilidade, biodegradabilidade, propriedades cicatrizantes, antimicrobianas, antifúngicas e quelantes (ALBUQUERQUE, 2009; MARICATO, 2010; ANDRADE,

2012). Assim, a quitosana torna-se altamente atraente para diversas aplicações, sendo estudado com o intuito de ser utilizada como meio complexante de íons metálicos para o tratamento de água, como curativo para ferimentos, na agricultura, como cobertura de proteção de frutas comestíveis, na liberação controlada de fármacos, na indústria de cosméticos, dentre outros (ALBUQUERQUE, 2009; MOURA et al., 2006; ANDRADE, 2012; SEGALA et al., 2012; CAMPANA-FILHO et al., 2007; RIBEIRO et al., 2007; TONHI; PLEPIS, 2002; MARICATO, 2010).

#### 4.3 NANOFIBRAS POLIMÉRICAS

As nanofibras fazem parte de uma nova classe de materiais utilizados em diversas aplicações com elevado valor agregado, devido à sua alta razão área/volume, baixa densidade, poros de tamanho reduzidos, dentre outros (SUBBIAH, et al., 2005; HSU et al., 2010; UPPAL et al., 2011).

Estruturas de nanofibras poliméricas são fios (fibras) com diâmetro na escala de nanômetros ( $10^{-9}$  m), as quais são milhares de vezes mais finas que um fio de cabelo ou uma fibra têxtil comum (Figura 3). Uma das propriedades mais importantes que as nanofibras possuem é a elevada área superficial, devido à sua nanoestrutura, propiciando grande superfície de contato da fibra com o meio externo, quando comparadas às fibras tradicionais; ou seja, em um mesmo volume, as nanofibras abrangem uma área muito maior. Essa característica é de suma importância para várias aplicações, tais como nas áreas: farmacêutica, alimentícia, membranas de filtração, tratamento de água, engenharia de tecidos, produção de células combustíveis, área têxtil, sensores eletrônicos, catalisadores e armazenamento de energia (GUERRINI et al., 2009; SUBBIAH et al., 2005; FRIDRIKH et al., 2003; LEE et al., 2009).



**Figura 3: nanofibras poliméricas (ao fundo) em relação a um grão de polém (esquerda) e a um fio de cabelo humano (direita).**

**Fonte: Adaptado de ELMARCO® NANO FOR LIFE (2015)**

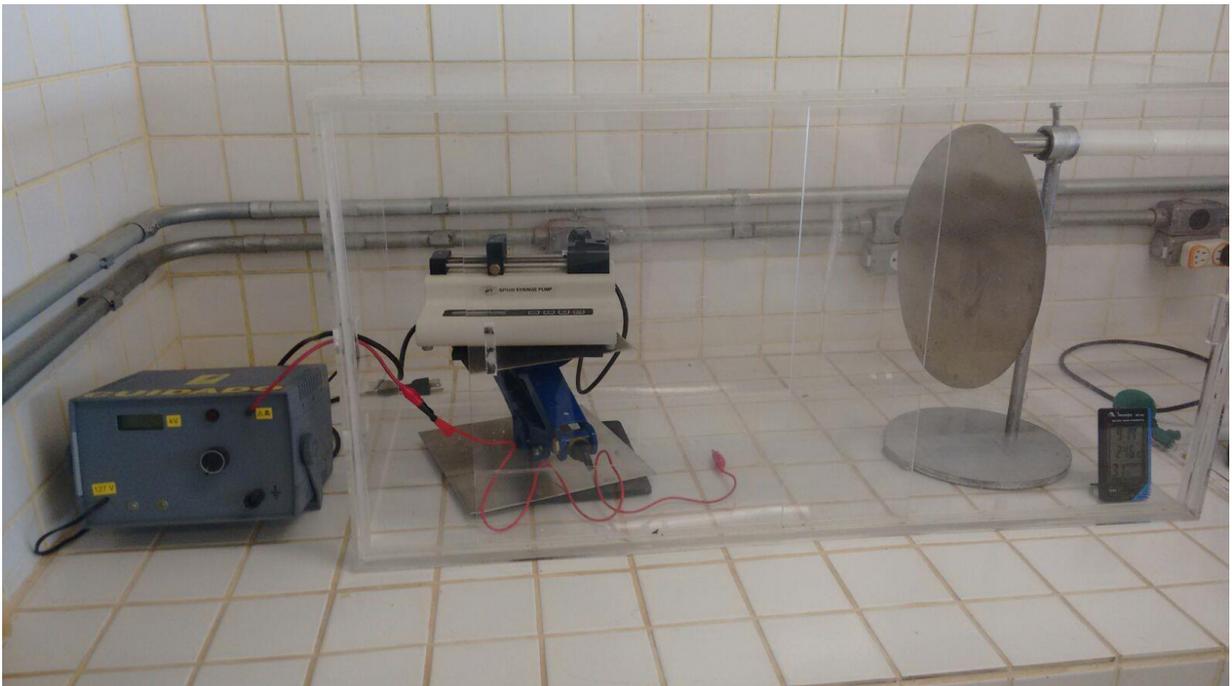
Uma forma amplamente usada para obter fibras em escala nanométrica, com características diferenciadas e diâmetros controlados a partir de uma solução polimérica suficientemente viscosa, é pelo processo de eletrospinação (COSTA; BRETAS; FILHO, 2009; BAPTISTA; BORGES; FERREIRA, 2010), que será abordado com mais detalhe nesse trabalho.

#### 4.4 ELETROFIACÃO

O processo de eletrospinação foi relatado e patenteado por J. F. Cooley e Morton no ano de 1902, intitulado “Aparelho para dispersar fibras eletricamente” (COOLEY, 1902; MORTON, 1902). Porém, somente a partir de 1964, Sir Geoffrey Ingram Taylor estudou e contribuiu com a área de mecânica de fluidos submetidos ao efeito de um campo elétrico, elaborando uma base teórica conhecida como cone de Taylor. Considerou o modelamento matemático de um cone, que se forma através da gota no fluido que está sob o efeito de uma diferença de potencial de alta tensão (OLIVEIRA, 2011).

Mesmo após todo o desenvolvimento do processo de eletrospinação, somente nos anos 90 que o mesmo recebeu atenção no meio acadêmico. A eletrospinação foi redescoberta em 1995 por Doshi e Reneker, como uma técnica capaz de produzir material nanoestruturado, enquanto investigavam esse processo (DOSHI; RENEKER, 1995).

A eletrofiação é uma técnica de execução relativamente simples, na qual se aplica um campo elétrico de alta voltagem e baixa amperagem entre uma placa coletora e a agulha do aparato, instalado transversalmente a uma certa distância da placa coletora. O equipamento consiste basicamente de uma fonte de alta tensão, uma bomba de infusão com seringa, com controle automático de fluxo da solução polimérica, e um coletor metálico aterrado. O equipamento é montado conforme apresentado na Figura 4:



**Figura 4: Equipamento de eletrofiação.**

Fridrikh et al. (2003) descreveram o processo de eletrofiação como um método simples e versátil, bastante utilizado na produção de fibras de uma grande diversidade de polímeros, cujos diâmetros podem variar de 10 nanômetros (nm) até 10 micrômetros ( $\mu\text{m}$ ). O comprimento das fibras podem atingir quilômetros, com grande área superficial (MERLINI et al., 2014).

Segundo Chronakis (2010), a utilização desse processo também pode resultar em fibras com notável porosidade, elevada permeabilidade e alta flexibilidade estrutural. Devido ao diâmetro minúsculo, só é possível analisar sua morfologia através de microscópios, tais como microscópio óptico ou microscópio de varredura eletrônica (MEV).

A solução polimérica a ser eletrofiada, contida dentro da seringa do equipamento, encontra-se dispersa. Quando a fonte de alta tensão é ligada, aumenta-se o potencial elétrico entre a ponta da seringa e a placa coletora. A gota que se encontra na ponta da agulha fica eletricamente carregada e as cargas elétricas distribuem-se homogeneamente ao longo superfície da gota do líquido (LI; XIA, 2004; CHRONAKIS, 2010). Conseqüentemente, ocorre a formação de um jato com quatro regiões distintas, como demonstradas na Figura 5.

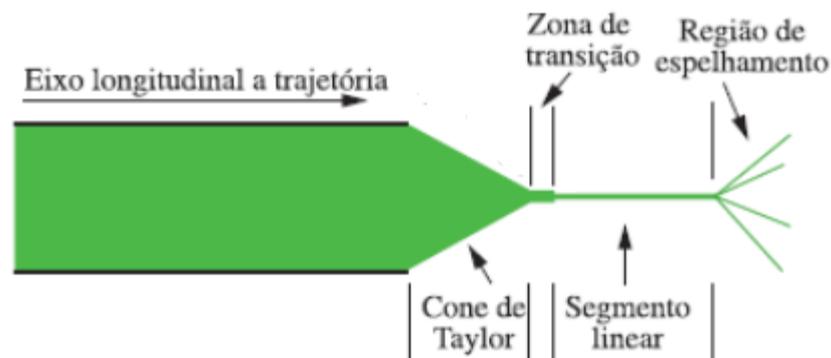


Figura 5: Etapas do processo de eletrofição.

Fonte: Costa (2012)

A gota que se forma na solução é afetada por dois tipos de forças: uma repulsão eletrostática entre as cargas que possuem mesmo sinal que estão fluindo na superfície do líquido, e uma forte atração entre as cargas de sinais opostos, (cargas da seringa e cargas da placa coletora), devido ao campo elétrico gerado por uma diferença de potencial (ddp) no aparato. Sob o efeito das duas forças citadas, a gota sofre certa modificação para um formato cônico, conhecido como Cone de Taylor (Figura 5). Aumentando-se ainda mais a tensão até um valor crítico do campo elétrico, essas forças de atração e repulsão aumentam, ultrapassando as forças de tensão superficial e de viscosidade da gota. Assim, um jato contínuo (fibra) é formado entre a ponta da agulha e a placa coletora. Durante esse percurso o solvente é evaporado; dessa forma, a fibra sólida deposita-se no coletor, formando uma manta (filme) constituída de fibras distribuídas de forma aleatória (HUANG et al., 2003; BHARDWAJ; KUNDU, 2010; CHRONAKIS, 2010).

Na zona de transição (Figura 5) ocorre o estiramento da solução polimérica, induzindo a uma redistribuição das cargas elétricas na superfície do polímero, causando uma instabilidade, em razão da flexão do jato formado (COSTA et al.,

2012). A relaxação das cadeias poliméricas afeta o estiramento da região de segmento linear, no qual um fluxo elongacional é controlado por efeitos da tensão elétrica. Além do mais, a tensão longitudinal é atenuada no jato, de modo que a sua estabilidade é mantida a pequenas distâncias do cone de Taylor. Porém, em distâncias maiores, a tensão causada por forças elétricas pode promover instabilidade no sistema, ocorrendo o espalhamento do jato na região de segmento linear (COSTA et al., 2012), também conhecido como chicoteamento.

Vários fatores podem influenciar a morfologia da fibra durante a eletrofiação, podendo ser classificados em três categorias: fatores da solução, fatores do processo e fatores ambientais. De acordo com diversos autores, essas variáveis podem interferir na transformação das soluções poliméricas em nanofibras, por meio do processo de eletrofiação (HUANG *et al.*, 2003; Chronakis, 2005; THOMPSON *et al.*, 2007; SALLES et al., 2013). A partir do ajuste desses parâmetros pode-se obter fibras com morfologia e características controladas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

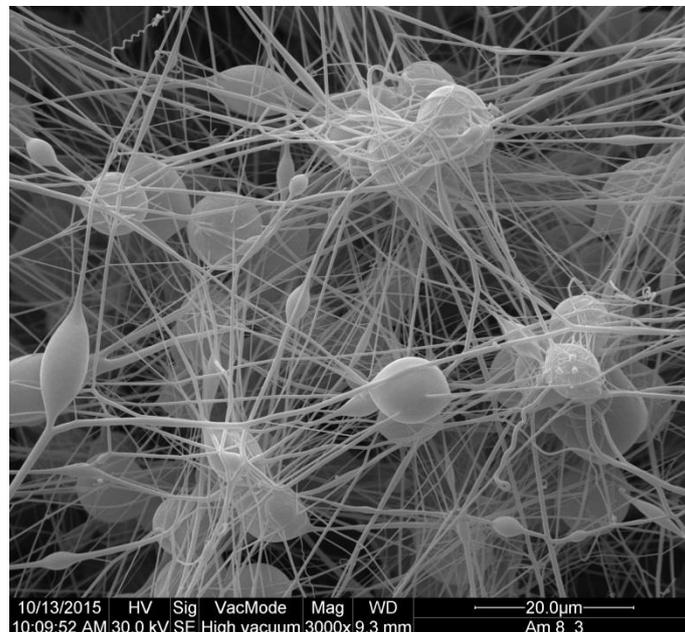
#### 4.4.1 Parâmetros que influenciam o processo de eletrofiação

Alguns parâmetros de solução que mais podem influenciar a eletrofiação são: massa molar, viscosidade, condutividade elétrica e tensão superficial. Os parâmetros de processo que influenciam na eletrofiação são: o fluxo da solução, a tensão utilizada no experimento, a distância entre a placa coletora e a ponta da agulha e o tipo tanto da bomba injetora quanto do coletor. No caso, os parâmetros ambientais que influenciam na eletrofiação são: a temperatura ambiente e a umidade relativa. (SALLES et al., 2013; MELO, 2012; BENINI, 2015; GUERRINI et al., 2006; COSTA et al., 2012; AHMED; LALIA; HASHAIKEH, 2015). Alguns desses parâmetros, considerados mais importantes, serão detalhados a seguir.

##### 4.4.1.1 Parâmetros da solução

Para que se consiga obter fibras é necessário que a solução possua uma concentração mínima de polímero. Se a eletrofiação ocorre em concentrações nas quais não existe um emaranhamento polimérico em solução, não ocorre o estiramento da fibra polimérica durante o processo. Ou, ainda, se ocorrer certo grau de estiramento, formando a fibra, a mesma pode vir a apresentar a formação de

estruturas na forma de contas ou pérolas, como pode ser observado na Figura 6, cujo termo em Inglês é *bead* (COSTA et al, 2012). A formação de contas nas fibras está relacionada diretamente com a viscosidade da solução e seu surgimento nas mantas fibrílicas pode ser considerado como um rompimento capilar do jato no processo de eletrofição. Estudos de Fong e sua equipe (1999) demonstraram que o incremento da viscosidade da solução leva ao desaparecimento ou à diminuição do diâmetro das pérolas nas fibras produzidas. Essas contas causam fragilidades nas mantas fibrílicas eletrofiadas (BRANCIFORTI et al., 2009; FONG; CHUN; RENEKER, 1999).



**Figura 6: Imagem de micrografia de MEV de fibras de Ecovio® eletrofiadas, a fim de exemplificar a formação possibilidade de formação de contas durante o processo.**

**Fonte: própria**

Conforme a concentração da solução é aumentada ocorre maior emaranhamento entre as cadeias poliméricas em solução. Nessas condições existe uma maior tendência ao desaparecimento das contas, pois as mesmas sofrem um alongamento, formando fibras uniformes (ADOMAVIČIŪTĖ; MILAŠIUS, 2007). Em contrapartida, o aumento da concentração polimérica favorece o aumento da espessura média das fibras eletrofiadas, devido à maior viscosidade da solução (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Assim, para obter fibras mais uniformes e com

diâmetros menores, deve-se encontrar uma concentração ideal para cada solução através de testes, ou da análise de trabalhos já publicados na literatura.

Segundo Haghi e Akbari (2007), a massa molar (MM) de um polímero é de suma importância no processo de escoamento (reologia) e nas propriedades elétricas tais como: condutividade, viscosidade, tensão superficial e constante dielétrica do meio. Soluções poliméricas que possuem baixa MM tendem a favorecer o aparecimento de contas; já para MM altas, as fibras apresentam-se mais uniformes e com diâmetros médios maiores (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Como consequência do aumento da massa molar, ocorre alteração no tamanho das cadeias poliméricas, afetando o emaranhamento entre elas, incrementando assim a viscosidade da solução. Esse emaranhamento é importante para o processamento de fibras mais uniformes; logo, em soluções com baixa concentração as cadeias encontram-se pouco emaranhadas, e conseqüentemente, não será formado um jato homogêneo durante o processo de eletrofiação, favorecendo o surgimento de contas (GUPTA et al., 2005; TAN et al., 2005).

A viscosidade é uma propriedade de suma importância para definir o tamanho e morfologia das fibras. De acordo com Sukigara (2003), torna-se difícil obter fibras poliméricas contínuas, quando eletrofiadas a partir de soluções com baixa viscosidade, porém, se a viscosidade for muito alta, existe a dificuldade na formação do jato durante processo de eletrofiação. A viscosidade está diretamente correlacionada com a concentração da solução e a massa molar do polímero. Logo, pode-se controlar a viscosidade alterando a concentração da solução, dependendo do peso molar do polímero usado. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Assim, fica evidente a necessidade de se encontrar uma viscosidade ideal para a solução polimérica, a fim de se obter fibras contínuas e homogêneas durante a eletrofiação.

A condutividade elétrica da solução é estabelecida pela facilidade que essa tem em conduzir corrente elétrica (MOORE, 1976). Depende diretamente tanto do solvente quanto do polímero que está sendo utilizado na preparação da solução. Em alguns casos pode-se utilizar sais, que também interferem na condutividade da solução polimérica (MELO, 2012). Bhardwaj e Kundu (2010) demonstraram em seus trabalhos que o uso de soluções poliméricas com maior condutividade favoreceu a formação de fibras mais finas. Por outro lado, as fibras poliméricas eletrofiadas, obtidas a partir de soluções com baixa condutividade não apresentaram uniformidade, devido ao surgimento de contas. A condutividade elétrica pode

aumentar com o aumento da concentração de íons dissolvidos na solução (ZILLMER; VARELLA; ROSSETE, 2007). Por outro lado, soluções excessivamente condutoras são instáveis na presença de um campo elétrico; como consequência desse comportamento, a espessura média das fibras torna-se muito variada (HAYATI; BAILEY; TADROS, 1987).

A tensão superficial está associada principalmente com a natureza do solvente utilizado na preparação da solução polimérica. Assim, dependendo do solvente usado, pode ocorrer diminuição da tensão superficial da solução e as mantas obtidas podem ter poucas contas ou, até mesmo a ausência delas. Porém, o aumento da tensão superficial pode acarretar na necessidade de se utilizar tensões mais altas no processo de eletrofiação para diminuir ou eliminar a presença de pérolas e gotas nas fibras eletrofiadas. (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; HAGHI; AKBARI, 2007). Por outro lado, o aumento da tensão superficial da solução pode ocasionar a instabilidade do jato no processo de eletrofiação, ocorrendo a formação do *electrospray*, promovendo a formação gotículas que serão ejetadas no coletor e não a formação de fibras contínuas, como esperado (MOSES; GREGORY; MICHAEL, 2001). No processo de eletrofiação as cargas presentes na solução polimérica devem ser altas o suficiente para superar a tensão superficial da mesma (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

#### 4.4.1.2 Parâmetros do processamento

A eletrofiação consiste na aplicação de uma diferença de potencial elétrico entre a ponta da agulha da bomba injetora e a placa coletora para gerar fibras; logo esse parâmetro torna-se essencial para o procedimento. Nessa técnica, um campo elétrico é aplicado entre a ponta da agulha e o coletor, induzindo à formação de cargas elétricas na solução e dando início ao processo de eletrofiação. Esse campo elétrico pode interferir na morfologia das fibras (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Existem algumas opiniões divergentes em relação ao efeito que a alta tensão provoca sobre a variação de diâmetro das fibras. Reneker e Chun (1996) afirmaram que a variação do campo elétrico não influenciou diretamente no diâmetro de fibras de PEO eletrofiadas. Já Zhang et al. (2005) constataram que quanto maior a tensão aplicada, maior é diâmetro das fibras eletrofiadas, devido ao aumento na quantidade de polímero ejetado. Foi reportado por Bhardwaj e Kundu (2010) que o

aumento da tensão aplicada diminuiu o diâmetro das fibras, pois favoreceu o aumento da repulsão eletrostática.

De modo geral, devido ao valor da força Coulombiana (interação entre as partículas eletricamente carregadas) observa-se que o aumento da diferença de potencial no processo de eletrofiação favorece um maior estiramento da solução polimérica, reduzindo o diâmetro das fibras eletrofiadas. Ao mesmo tempo, ocorre a evaporação do solvente. Logo a tensão aplicada influencia diretamente no diâmetro das fibras. Porém, está vinculado à concentração da solução e à distância entre a ponta da agulha e o coletor (DEITZEL et al., 2002; BUCHKO et al., 1999; ZHANG et al., 2005; BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

A distância entre a ponta da agulha e a placa coletora, também conhecida como distância de trabalho, é outra variante que influencia no diâmetro médio e na morfologia das fibras eletrofiadas. Essa distância deve oferecer tempo suficiente para que o solvente usado no preparo da solução polimérica possa evaporar, antes da fibra formada atingir o coletor. Distâncias maiores ou menores que o necessário favorecem o aparecimento de contas nas fibras eletrofiadas (SILL; VON RECUM, 2008; KULKARNI; BAMBOLE; MAHANWAR, 2010).

A vazão é o controle da quantidade de solução disponível para a eletrofiação. O controle desse parâmetro pode determinar o diâmetro e a morfologia das fibras. Em suma, o aumento da vazão favorece o aumento do diâmetro das fibras. Entretanto, existe um limite para tal, pois vazões muito elevadas podem originar defeitos nas fibras, uma vez que aumenta a quantidade de solvente, dificultando a evaporação do mesmo antes da fibra atingir a placa coletora, produzindo fibras achatadas em vez de arredondadas (MEGELSKI et al., 2002). O sucesso do processo de eletrofiação depende diretamente do controle da vazão da solução. Assim, se o fluxo de solução for insuficiente, não formará o cone de Taylor. Porém, se o fluxo da solução for excessiva, as forças do campo elétrico serão impedidas de agir na orientação do jato, podendo formar e liberar gotículas ou spray no coletor e não fibras contínuas (BHARDWAJ; KUNDU, 2010).

Existem variadas formas de coletar as fibras eletrofiadas. Desse modo é possível utilizar diversos tipos de coletores, cada um com suas vantagens e desvantagens (TEO; RAMAKRISHNA, 2006). O coletor deve apresentar boa condutividade elétrica para não impedir a formação do campo elétrico entre a ponta

da agulha e o coletor; por isso, geralmente é constituído de alumínio (BHARDWAJ; KUNDU, 2010; COSTA et al, 2012).

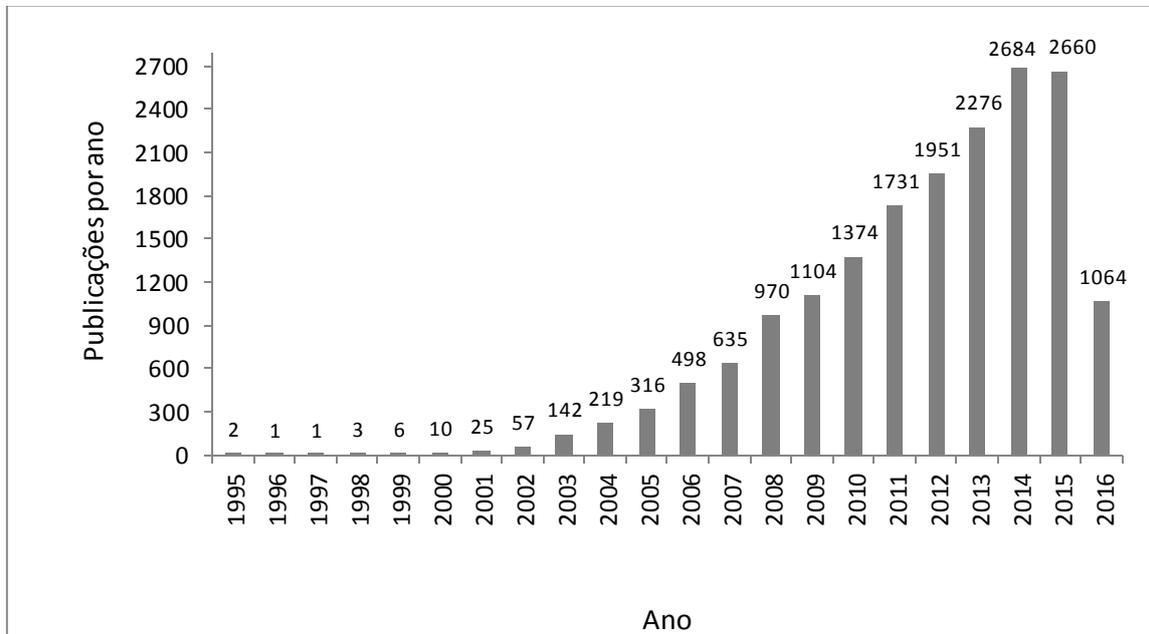
#### 4.4.1.3 Parâmetros ambientais

Os parâmetros ambientais que podem afetar o processo de eletrofiação estão atrelados às condições atmosféricas, principalmente na localidade em que está sendo realizado o experimento. Esses parâmetros podem ser ajustados e parcialmente controlados, por exemplo, em um laboratório que tenha um aparelho de ar condicionado funcionando adequadamente. Alguns autores constataram que o aumento da temperatura do ambiente diminuiu o diâmetro das fibras eletrofiadas, em consequência do aumento da taxa de evaporação do solvente (PHAM; SHARMA; MIKOS, 2006).

Chronakis (2010) relatou que a umidade relativa do ar é responsável pelo surgimento de poros nas fibras. Quando a umidade atinge valores maiores que 60%, geralmente contribui para o aparecimento de poros circulares na superfície das fibras. Ainda, o aumento gradativo da umidade relativa do ar pode aumentar quantidade e tamanhos dos poros (MERLINI, 2014; CHRONAKIS, 2010). Em um ambiente muito seco, dependendo da volatilidade do solvente, esse pode evaporar rapidamente. Em algumas circunstâncias, a taxa de evaporação torna-se maior do que o fornecimento da solução; dessa forma, a solução seca na ponta da agulha e o polímero se solidifica nessa região, sendo a eletrofiação interrompida por entupimento da agulha (MERLINI, 2014; BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Costa et al. (2012) relatou que para polímeros hidrofóbicos, para altos valores de umidade poderá ocorrer a formação de uma camada de umidade na interface ar-jato polimérico. Em alguns casos, essa camada formada poderá interromper o processo de eletrofiação. Porém esse mesmo efeito poderá não ocorrer nos polímeros hidrofílicos.

Em pesquisa realizada no mês de junho de 2016, na base de dados do *site* Web of Science, utilizando *electrospinning* como palavra-chave, foram encontrados um total de 17.727 artigos publicados entre os anos 1995 à 2016 (Figura 7). O termo foi utilizado pela primeira vez por Doshi e Reneker no ano 1995. A partir dessa data até 1999 foram publicados pouquíssimos artigos referentes ao assunto. A partir dos

ano 2003 em diante ocorreu um aumento significativo de publicações sobre eletrofiação como pode ser observado na Figura 7.



**Figura 7: Número de artigos publicados com a palavra-chave *electrospinning* por ano.**

Fonte: *Web of Science* (2016)

Como pode ser observado na Figura 7, o número de artigos publicados sobre o tema de eletrofiação tem aumentado significativamente no decorrer dos anos. Por se tratar de uma técnica de processamento relativamente simples e barata para a produção de nanofibras, a partir de soluções de polímeros sintéticos e naturais, com alta razão área/volume e com a possibilidade de aplicação em diversas áreas, esse processo vem ganhando destaque nas pesquisas entre a comunidade científica e merece ser estudado cada vez mais.

#### 4.5 ELETROFIAÇÃO DA QUITOSANA

Enormes quantidades de resíduos de crustáceos são gerados e desperdiçados anualmente pelas indústrias pesqueiras em diversas partes do mundo. Países como o Japão, Estados Unidos e China são os maiores produtores de quitina no mundo, seguidos pelo Brasil, Índia, Noruega, Chile, entre outros, com produção em menor escala, porém significativa (SANTOS, 2004; CRAVEIRO;

CRAVEIRO; QUEIROZ, 1999). Esses resíduos contêm uma grande porcentagem de nitrogênio, de aproximadamente 6,98%. Isso atribui um grande valor comercial aos mesmos (RABEA et al., 2003; ANDRADE, 2012).

Por ano, são produzidos milhões de toneladas de crustáceos, mas apenas 20% são convertidos em alimentos; 40% são considerados resíduos sólidos, e desses, 30% representam matéria seca, que contém em sua constituição 70% de quitina, sendo o restante cálcio e proteína (TENG, 2001). Os resíduos provenientes da indústria pesqueira causam problemas de ordem social, como cheiro desagradável no local de descarte, atração de insetos e outros vetores, podendo causar danos à saúde humana. Além disso, também causam danos ambientais, devido ao descarte incorreto e o não aproveitamento da quitina, presente nas carapaças dos crustáceos (CRAVEIRO; CRAVEIRO; QUEIROZ, 1999; SPILLERE; BEAUMORD, 2006).

Nesse sentido, de acordo com Andrade (2012) e Li e Xia (2004) é crescente o número de pesquisas com intuito de aproveitar os resíduos de crustáceos por possuírem quitina em sua estrutura. E uma vez que a quitosana pode ser obtida da desacetilação da quitina, ela também pode ser transformada em membranas ou fibras. Uma metodologia que vem se destacando é o uso da eletrofiação, na elaboração de fibras de quitosana, sendo possível atingir diâmetros nas escalas micro a nanométrica. Porém, Andrade (2012) afirma que existe uma carência de comprovações científicas em relação ao processo de eletrofiação e caracterização a partir da quitosana.

Ohkawa et al. (2004) realizaram um estudo para examinar o processo de eletrofiação da quitosana pura. No estudo, a solubilidade da quitosana foi testada nos seguintes solventes: Soluções aquosas de ácido clorídrico (HCl)  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido acético (HAc)  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  e ácido fórmico (AF) puro; misturas de ácido dicloroacético/ácido trifluoroacético (DCA/TFA) em diferentes proporções. Esses autores testaram os efeitos da concentração da solução de quitosana e do solvente usados sobre a morfologia das mantas fibrilicas eletrofiadas obtidas. Duas quitosanas comerciais foram adquiridas pela equipe, a primeira com massa molar viscosimétrica (MMv), na ordem de  $2,1 \times 10^5$  e grau de desacetilação (GD) de 78%, e a segunda na ordem de  $1,3 \times 10^6$  e GD de 77%. As MMv foram determinadas de acordo com o estudo de Roberts e Domszy (1982). Para o processo de eletrofiação, foram preparadas soluções de quitosana de 3 a 9 %, dissolvidas nos ácidos citados

e eletrofiadas nas seguintes condições: tensão de 15 kV, distância de trabalho de 15 cm, a vazão não foi mencionada no trabalho. Os autores mencionaram que as soluções de quitosana preparadas usando HAc, HCl, AF, e DCA como solventes não apresentaram um jato visível durante o processo de eletrofição, quando aplicado o campo elétrico. Somente quando o TFA foi usado, foi constatada a deposição de fibras no coletor. Nesse caso, verificaram que a morfologia das fibras variou com a concentração de quitosana em TFA. Constatou-se também que em concentrações de 6 % ou menores, ocorreu a formação de contas nas fibras. Na concentração de 7 % observou-se a diminuição das contas, e o diâmetro médio ficou em torno de 490 nm, com distribuição de diâmetro na faixa de 330-610 nm. Na concentração 8 %, as fibras obtidas apresentaram-se mais homogêneas e o diâmetro continuou em torno de 490 nm, mas a faixa de distribuição de diâmetro diminuiu de 390-610 nm. Dessa forma, Ohkawa et al. (2004) postularam duas explicações para o sucesso do uso do TFA como solvente no processo de eletrofição: (i) O TFA forma sais com os grupos aminos, presentes no polímero, e esse sal formado fragiliza as interações intermoleculares das moléculas de quitosana, facilitando a eletrofição. (ii) a alta volatilidade do TFA contribui imensamente para o processo de solidificação do jato no coletor, propiciando condições para formar fibras. Os pesquisadores frisaram que mesmo com o sucesso no uso do TFA, fibras com contas e interligadas ainda estavam sendo formadas. Nesse caso, seria necessário utilizar algum aditivo para melhorar a eletrofição; logo, eles utilizaram o solvente orgânico diclorometano (DCM) com TFA, em variadas proporções (90:10, 80:20, 70:30). Constataram que na proporção 70:30 (TFA/DCM), as fibras ficaram mais homogêneas, não apresentando contas ou defeitos, e seu diâmetro médio diminuiu para 330 nm.

Duan et al. (2004) estudaram o processo de eletrofição de blendas de quitosana (QTS) com grau de desacetilação 90%, sendo que sua massa molar não foi mencionada, e poli(óxido etileno) (PEO), cujas soluções aquosas de ácido acético a 2% apresentavam concentrações dos polímeros entre 2 e 8%, em diferentes proporções de QTS/PEO (1:1, 2:1 e 5:1). As condições do processo de eletrofição foram: tensão de 15 kV, distância capilar-coletor de 20 cm e fluxo de 0,1 mL.h<sup>-1</sup>. Como resultado, os autores verificaram que a viscosidade das soluções de 1 - 6% aumentou com o aumento da concentração, devido às interações intra e intermoleculares entre as cadeias poliméricas. Verificou-se também que a adição de PEO nas soluções de QTS diminuía a condutividade elétrica das mesmas. Os

autores também verificaram que a solução de QTS/PEO, com concentração de 2%, ficou muito diluída, não formando um jato contínuo, mas somente gotículas e grânulos de diversos tamanhos no coletor durante a eletrofição. Nas soluções com concentração de 4% ou 6%, foram obtidas fibras com morfologia cilíndrica e pequenas deformações. A solução com concentração de 8% ficou muito viscosa, não sendo possível ser eletrofiada. Nesses estudos, os autores conseguiram obter fibras eletrofiadas com espessura média de 124 nm, a partir de solução de 6% de QTS/PEO (1:1). Assim, concluíram que não foi possível eletrofiar fibras, a partir de soluções de quitosana pura. Porém, com a adição de certa quantidade de PEO à solução, foi possível obter fibras ultrafinas.

Min et al. (2004), em sua pesquisa, tentaram produzir membranas de curativos, a partir da quitina com massa molar (MM) de 910.000. Foi utilizado o 1,1,1,2,2,2-hexafluoro-2-propanol (HFIP) como solvente e radiação gama para favorecer a despolimerização da quitina e assim facilitar a sua solubilidade. Dessa forma, os pesquisadores conseguiram eletrofiar mantas fibrílicas com diâmetros variando de 40-640 nm. Posteriormente, as mantas obtidas a partir da quitina passaram pelo processo de desacetilação por meio do aquecimento entre 60 °C e 100 °C, em solução aquosa de hidróxido de sódio (NaOH) a 40 %. Após o tratamento, as mantas de quitina foram transformadas em mantas fibrílicas de quitosana, com GD de aproximadamente 84 %, confirmado pelas técnicas de raios-x e de infravermelho. Os autores também tentaram eletrofiar soluções de QTS em variadas concentrações de AF. Porém, não obtiveram fibras em nenhuma das condições estudadas.

Geng et al. (2005) relataram, em seus estudos, que conseguiram obter fibras de quitosana (GD = 54 %) com diâmetro médio de 130 nm, pelo processo de eletrofição. As fibras foram obtidas nas seguintes condições: concentração da solução de QTS a 7 % em solução aquosa concentrada de HAc de 90 %, fluxo 20  $\mu\text{L}\cdot\text{min}^{-1}$ , campo elétrico de 4 kV/cm. Os pesquisadores frisaram ainda que para se obter fibras de quitosana, o HAc utilizado como solvente precisa ser usado na concentração de no mínimo 30 %, afirmando que conforme aumenta-se a concentração de ácido acético, a tensão superficial da solução decai progressivamente e a densidade de carga aumenta, resultando num melhor transporte de íons pela solução. Segundo os autores, a viscosidade da solução não foi afetada significativamente com a alteração dos parâmetros citados anteriormente.

Os autores acreditam que a adição de sal na solução, acarretaria no aumento da densidade de carga na superfície, contribuindo para a formação de fibras mais homogêneas, devido à forte instabilidade do jato. No entanto, na prática, constataram que concentrações HAc superiores a 90 %, ou mesmo esse solvente puro, não foram suficientes para dissolver corretamente a quitosana. A presença de água no meio contribui para a dissolução do polímero, no entanto, esse solvente apresenta uma alta tensão superficial, dificultando sobremaneira a formação de um jato estável, durante o processo de eletrofiação. Os autores utilizaram quitosana com baixa massa molar (LMw) ( $30 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) e GD de 56 %, de massa molar média (MMw) ( $106 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) e GD de 54 % e alta massa molar (HMw) ( $390 \text{ kg.mol}^{-1}$ ) e GD de 65 %. Relataram que obtiveram fibras homogêneas e sem a presença de contas apenas usando a quitosana de MMw.

Klossner et al. (2008) realizaram um estudo a fim de obter fibras a partir de soluções de QTS pura com MM de 40, 60 e  $148 \text{ kg.mol}^{-1}$  e GD de 75-80 %. Nesse estudo, constataram que a obtenção de fibras, a partir de quitosana pura possuindo alto grau de desacetilação, ainda acaba sendo um desafio. Isso porque esse polímero é um polieletrólito catiônico, o que confere uma viscosidade mais alta, comparado a um polímero com características neutras de cadeia similar. Assim, devido a essa característica catiônica, as cargas presentes ao longo das cadeias são maiores, conferindo expansão na conformação do polímero, e conseqüentemente, a viscosidade aumenta significativamente (KLOSSNER et al., 2008). Os pesquisadores prepararam soluções de HAc 10-90 %, com concentrações de 1-8 % (m/V) de quitosana com variados pesos moleculares. Como resultado concluíram que ao tentar eletrofiar solução de QTS pura, com concentrações maiores, o campo elétrico não apresentou força suficiente para superar os efeitos exercidos pela combinação da alta viscosidade e tensão superficial da solução em estudo. Assim sendo, os pesquisadores optaram por realizar o processo de eletrofiação em soluções de blendas poliméricas de QTS e PEO, obtendo fibras contendo até 62 % de quitosana na mistura.

SCHUEREN et al. (2012) realizaram estudos nos quais eletrofiaram fibras de blendas de quitosana de massa molecular média e policaprolactona (PCL) com MMw na faixa de 70.000 a 90.000. No caso da QTS, os autores não citaram o valor do seu peso molecular médio, nem tão pouco o GD. Os solventes utilizados nesse trabalho foram o ácido acético e o ácido fórmico. Os polímeros foram dissolvidos

simultaneamente no mesmo sistema de solventes; a concentração de PCL foi expressa em porcentagem de massa em relação ao volume de solvente. Já a concentração de QTS foi expressa em porcentagem em relação à massa de PCL, presente na solução. As condições dos experimentos de eletrofiação foram: distância entre agulha e coletor de 12,5 cm, fluxo de  $0,6 \text{ mL.h}^{-1}$ , tensão aplicada na faixa de 20 a 25 kV. Foram preparadas soluções de QTS/PCL em diferentes proporções (1/9, 3/7, 5/5 e 7/3 – V/V). Os autores definiram que as melhores condições de eletrofiação para as blendas de QTS/PCL foram: solventes na proporção 30/70 (ácido acético/ácido fórmico), concentração de PCL de 8 % e de QTS de 10 %, em relação à massa de PCL, tensão aplicada de 25 kV e fluxo de  $0,6 \text{ mL.h}^{-1}$ . Como resultado, obtiveram fibras homogêneas, com espessura média na faixa de 203 nm e morfologia arredondada, sem a presença de pérolas. Constataram que a viscosidade da solução foi o fator que mais influenciou na eletrofiabilidade da blenda. Verificaram que a adição de QTS na solução de PCL aumentou a densidade de carga, devido à sua natureza catiônica. Tais efeitos permitiram uma diminuição significativa da espessura média das fibras eletrofiadas.

Andrade (2012) realizou experimentos de eletrofiação usando soluções de quitosana, cuja massa molar não foi citada. Já o grau de desacetilação variou, conforme a origem da quitina usada no processo de desacetilação, para sua conversão em quitosana. Assim, os GD obtidos foram: *Litopenaeus vannamei* (camarão) 80,36 %, *Aristeus antennatus* (camarão) 71 % e *Ucides cordatus* (carangueijo) 74,65 %. Foram preparadas soluções nas concentrações de 5 % e 7 % (m/v), em misturas de solventes, tais como TFA/DCM 70:30 e 100:0 (V/V) e de 7 % de QTS em solução aquosa de HAc 60 % e 90 %. Os experimentos de eletrofiação foram realizados nas condições apresentadas na tabela 2.

**Tabela 2 – Parâmetros utilizados no processo de eletrofiação**

Distância do coletor (cm)	Tensão (kV)	Fluxo ( $\text{mL.min}^{-1}$ )
5	20	0,4
10	25	0,4
10	30	0,4

Fonte: (ANDRADE, 2012)

A análise morfológica das fibras foi feita por meio da análise de imagens de micrografias de microscopia eletrônica de varredura (MEV). Como resultado, a autora observou diâmetros médios de fibras entre 138 a 163 nm, nas variadas condições de eletrofiação e solventes estudadas no trabalho. Por fim a autora concluiu que o ácido TFA puro contribuiu para a formação de contas nas fibras, e que a adição do DCM promoveu melhor volatilidade, diminuindo a formação de pérolas, melhorando assim a homogeneidade das nanofibras. Também foi possível observar que a concentração do ácido acético aquoso de 60 e 90 %, assim como a mistura TFA/DCM, facilitaram a formação de mantas fibrilicas de quitosana de *Litopenaeus vannamei* e *Aristeus antennatus* (camarões) e *Ucides cordatus* (caranguejo). Também constataram que a distância agulha-coletor de 10 cm e tensão entre 25 e 30 kV contribuíram para a diminuição do diâmetro das fibras e desaparecimento das contas. Assim, em seu trabalho, Andrade concluiu que essas condições contribuíram para o processo de vaporização do solvente, propiciando a eletrofiação das fibras.

Bizarria (2012) preparou soluções de quitosana em meio aquoso, contendo 90 % de ácido acético, sob agitação contínua, obtendo soluções com concentrações entre 1 e 7 % de QTS, de MMw e LMw e GD de 80 % e 91 %, respectivamente. No processo de eletrofiação, a vazão variou entre 0,5 a 1,5 mL.h<sup>-1</sup>, a tensão aplicada ficou na faixa de 15 a 25 kV e a distância entre a ponta da agulha e o coletor variou de 7 a 10 cm. Segundo a autora, na fase exploratória do seu trabalho, as soluções de QTS puras mais concentradas (6 % e 7 %) ficaram muito viscosas. Nessas condições, houve um impedimento do escoamento da solução através da agulha. Assim, ela verificou que não foi possível realizar experimentos de eletrofiação com essas soluções de quitosana. No caso das soluções menos concentradas (1 % e 2 %) não houve a formação de fibras, pois prevaleceu o gotejamento no processo, devido à baixa concentração de polímero. A solução de QTS a 4 % apresentou as melhores condições para o processamento, entretanto, não foi possível obter fibras com sem defeitos. Foram testados diversos parâmetros, variando-se tensão de 10-25 kV e distância de 7-10 cm. A pesquisadora descreveu que o mesmo ocorreu no estudo de Klossner et al. (2008), no qual trabalharam com QTS com mesmo GD (80%), não conseguindo obter fibras com defeitos aceitáveis. Em um estudo anterior de Geng et al. (2005), a equipe conseguiu obter fibras de quitosana pura, utilizando solvente (HAc/H<sub>2</sub>O – 90/10), porém, a QTS utilizada possuía GD de apenas 54 %.

Na tentativa de diminuir a viscosidade das soluções, mantendo a mesma faixa de concentração de 1 a 7 %, Bizarria (2012) optou por preparar soluções contendo a proporção 50/50 em massa, de QTS com MMw e LMw. Mas, novamente não obteve fibras, mesmo com a adição de NaCl na solução. A autora discutiu que só foi possível obter fibras, após a adição de PEO à solução de QTS, formando uma blenda polimérica. A adição de PEO à solução de quitosana diminuiu a viscosidade e aumentou a sua condutividade elétrica, que segundo a autora, já era alta, devido ao caráter catiônico da QTS. A adição de NaCl, como esperado, causou um aumento considerável na condutividade elétrica da solução.

Naaz (2013) afirmou que soluções de quitosana, mesmo em concentrações moderadas, apresentam viscosidade muito elevada, de modo que o campo elétrico gerado muitas vezes não é suficientemente forte para formar o cone de Taylor. Logo, o processo de eletrofiação pode não ocorrer de forma eficiente e muitos grânulos de polímeros acabam sendo formados no lugar de fibras. Por esse motivo, segundo Naaz (2013) muitos pesquisadores têm misturado outros polímeros sintéticos à quitosana, formando blends, na expectativa de melhorar a eletrofiabilidade, as propriedades mecânicas e a durabilidade da manta eletrofiada. Ele sugeriu também que para melhorar a condutividade elétrica da solução, poderiam ser adicionados sais na mesma, ou mesmo tensoativos iônicos, polieletrólitos, dentre outros. Em seu estudo, Naaz (2013) utilizou o PEO para formar blenda com a QTS. Segundo o autor, o PEO é solúvel em soluções orgânicas e aquosas, tem capacidade de formar fibras ultrafinas, possui excelente eletrofiabilidade e detém a capacidade de realizar ligações de hidrogênio com outras macromoléculas. O PEO atua como um plastificante, facilitando a orientação do fluxo, colaborando assim para melhorar as propriedades da quitosana. O pesquisador também utilizou um tensoativo (D-TAB) para melhorar a condutividade elétrica da solução, pois o mesmo possui uma parte hidrofóbica e outra hidrofílica, podendo melhorar a instabilidade do jato durante o processo de eletrofiação e assim, contribuir para a formação de fibras muito mais finas e com elevado grau de orientação. No trabalho de Naaz (2013), foram preparadas soluções de QTS a 2 % e de PEO a 1 %, ambas em solução aquosa de HAc a 50 %. A QTS utilizada possuía GD de 85%, já o seu peso molecular não foi mencionado. As blends de QTS/PEO foram preparadas em variadas proporções (V/V) (90/10, 80/20, 70/30, 60/40), com concentrações variadas de D-TAB. As fibras das blends poliméricas foram obtidas

com os parâmetros fixados em: fluxo de  $0,3 \text{ mL.h}^{-1}$ , distância de 12 cm e tensão de 25 kV, em várias concentrações e proporções poliméricas e de DTAB. Em suas análises morfológicas, usando imagens de MEV, Naaz (2013) constatou que somente soluções com baixas concentrações de D-TAB formaram fibras satisfatórias. As blendas com proporções 70/30, 80/20 e 90/10, sem adição de D-TAB, não formaram boas fibras. Segundo o autor, em concentrações baixas de D-TAB, para a blenda na proporção 60/40, obteve-se fibras na faixa de 50-200 nm com presença de poucas contas, com morfologia arredondada. Na proporção 70/30, usando baixas concentrações de D-TAB, foram formadas fibras com morfologia levemente achatada e com alguns defeitos. Na proporção 80/20, as fibras obtidas apresentaram diâmetros médios na faixa de 50-250 nm, com morfologia arredondada, menos emaranhadas que as demais e com pouquíssima presença de contas.

Nista e colaboradores (2015) realizaram um estudo de eletrofiacção, tanto de soluções de (QTS) de LMw, cujo GD não foi mencionado, quanto de suas blendas com PEO. A solução de QTS, com concentração de 5 % (m/m), foi preparada em solução aquosa de HAc  $1 \text{ mol.L}^{-1}$ . A solução de PEO 4 % (m/m) foi preparada em água destilada. As soluções de QTS e de PEO (QTS/PEO) foram misturadas nas seguintes proporções: 50/50, 60/40, 70/30, 80/20, 90/10, 100/0 (m/m). As soluções das blendas de QTS/PEO foram eletrofiadas em diversas condições: temperatura de 23 a  $31^\circ \text{C}$ , umidade relativa variando de 31 a 58 %, distância da ponta da agulha ao coletor entre 10 a 20 cm, tensão aplicada entre 10 e 25 kV e vazão entre  $0,5$  a  $1 \text{ mL.h}^{-1}$ . Como resultado, os pesquisadores constataram que não foi possível obter fibras, via eletrofiacção nas condições analisadas, para a solução de quitosana pura. Observaram a formação de fibras somente para a solução de QTS/PEO na proporção 90/10. Os autores também destacaram que, na medida em que a quantidade de QTS nas soluções era aumentada, havia um aumento da viscosidade; porém ocorria um decréscimo da condutividade elétrica. Os pesquisadores ainda observaram que o aumento da concentração da solução facilitou o processo de eletrofiacção, isto é, a formação de fibras, por favorecer o entrelaçamento das macromoléculas durante o processo, quando a solução é tracionada no sentido ponta da agulha para o coletor.

Nesse sentido os estudos acima apresentados serviram como base para os estudos de eletrofiacção realizados nesse respectivo trabalho, com o intuito de obter

mantas fibrílicas de quitosana com alta razão área superficial/volume as quais poderiam ser aplicadas nas áreas de membranas de filtração ou de engenharia de tecidos.

## 5 MATERIAIS E MÉTODOS

No presente trabalho foram realizados testes experimentais com o propósito de obter mantas fibrílicas de quitosana, mediante o processo de eletrofiação. Para tais experimentos utilizou-se os materiais e métodos apresentados a seguir.

### 5.1. MATERIAIS

#### 5.1.1 Testes de solubilidade da quitosana em diferentes solventes

Para realizar as preparações de soluções de quitosana e testar sua solubilidade foram utilizados os seguintes solventes, tais como: HAc 99,7% (BIOTEC), AF 85% (CINÉTICA), água destilada. Os polímeros utilizados foram a QTS (CAS 9012-76-4, Golden-Shell Biochemical, China) com GD de 85%, e o PCL, CAPA® 6800, fornecida pela Solvay ( $MM = 80 \text{ kg.mol}^{-1}$ , temperatura de fusão de  $58 - 60 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

#### 5.1.2 Determinação da massa molar viscosimétrica da quitosana

Para determinar a massa molar viscosimétrica da quitosana, utilizaram-se os seguintes materiais: viscosímetro de Ubbelohde, termômetro, quitosana, soluções aquosas de HAc 2 % e de acetato de sódio  $0,2 \text{ mol.L}^{-1}$  (CINÉTICA), como solventes.

#### 5.1.3 Eletrofiação da quitosana

O processo de eletrofiação das soluções foi realizado em um equipamento composto de uma fonte de alta tensão (máximo de 30 kV – limite de segurança de trabalho de 25 kV), uma bomba de seringa 18 modelo SP100 da WPI, uma seringa e um coletor, cuja a imagem foi previamente apresentado na Figura 4.

## 5.2 MÉTODOS

### 5.2.1 Solubilidade da quitosana

Nessa etapa foram realizados experimentos para determinar a solubilidade da quitosana em diversos solventes, já utilizados e relatados na literatura. Além disso, também foram realizados testes a fim de identificar em quais concentrações seria possível alcançar viscosidades aceitáveis para o processo de eletrofiação. As condições experimentais para esses testes são apresentadas na Tabela 3.

**Tabela 3 – Condições de solubilização da quitosana pura**

Solvente	Concentração (% - m.V <sup>-1</sup> )	Temperatura do teste (°C)	Referência
HAc 1 mol.L <sup>-1</sup>	1-7	Ambiente – 60	(NISTA; MELO; MEI, 2015)
Solução aquosa de HAc 90%	1-7	Ambiente – 60	(GENG et al., 2005)
HAc puro	Não solubilizou	Ambiente	(GENG et al., 2005)
Mistura de HAc/AF 70/30 (V/V)	1-4	Ambiente – 60	(SCHUEREN et al., 2012)
Mistura de HAc/AF 50/50 (V/V)	1-4	Ambiente – 60	(SCHUEREN et al., 2012)

### 5.2.2. Determinação da massa molar viscosimétrica da quitosana

Nesse respectivo trabalho foi realizado o cálculo da massa molar viscosimétrica (MM<sub>v</sub>) da quitosana, por meio do método de viscosimetria de soluções diluídas e da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (equação 1) (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

$$[\eta] = K.M^a \quad (1)$$

Onde :

$[\eta]$  = viscosidade intrínseca do polímero

M = massa molar viscosimétrica

K e a = Constantes da equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada

As constantes k e a usadas para a quitosana, com GD de 85% e em meio ácido, foram:  $K = 1,38 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$  e  $a = 0,85$ , respectivamente, a 25 °C (GAMZAZADE, 1985 apud WANG et al., 1991). A temperatura do experimento foi mantida constante em 25 °C e a umidade relativa do ar ficou próxima 53 %.

Primeiramente, foi feita a medida da viscosidade do solvente puro (Ac/NaAc), utilizando 10 mL do mesmo, para obter o seu tempo de escoamento. Em seguida, foi preparada uma solução HAc 2% / NaAc 0,2 mol.L<sup>-1</sup> com quitosana na concentração de 1 g.dL<sup>-1</sup>. A dissolução da QTS ocorreu completamente após 3h de agitação. Porém a solução ficou muito viscosa e não foi possível realizar os passos seguintes. Assim, preparou-se outra solução de QTS, na concentração de 0,1 g.dL<sup>-1</sup>. Após, foram realizadas 4 diluições, cujos valores de concentração final, após cada diluição, foram de 0,067, 0,04, 0,02, 0,013 g.dL<sup>-1</sup>, respectivamente.

A partir das medidas de viscosidade do solvente puro e das soluções poliméricas, com diferentes diluições, foram determinados os valores de viscosidade relativa, de viscosidade específica, de viscosidade reduzida e de viscosidade inerente, respectivamente, a partir das seguintes equações demonstradas na Tabela 4.

**Tabela 4: Definições de tipos de viscosidades e suas respectivas relações**

Definições	Formulário	Equação
Viscosidade relativa	$\eta_r = \frac{t}{t_0}$	(2)
Viscosidade específica	$\eta_{sp} = \eta_r - 1$	(3)
Viscosidade reduzida	$\eta_{red} = \frac{\eta_{sp}}{c}$	(4)
Viscosidade inerente	$\eta_i = \frac{\ln \eta_r}{c}$	(5)

Fonte: (LUCAS, SOARES, MONTEIRO, 2001).

Após a determinação dos valores das viscosidades inerentes e reduzidas, foi construído um gráfico dessas variáveis em função da concentração da solução polimérica. A partir da extrapolação das curvas para o valor de diluição infinita da solução polimérica, foi possível determinar o valor da viscosidade intrínseca da quitosana. Dessa forma, determinou-se a sua MMv, utilizando a equação 1 de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada.

### 5.2.3 Eletrofiação das soluções poliméricas

Primeiramente foram realizados testes de eletrofiação de solução aquosa de HAc a 90 % com QTS 2 % (m/V). Os parâmetros experimentais utilizados para o procedimento de eletrofiação estão apresentados na Tabela 5.

O processo de eletrofiação também foi usado para testar a eletrofiabilidade de soluções de QTS a 3 %, preparadas em misturas de HAc/AF nas proporções 70/30 (m/m), cujos os parâmetros são apresentados na Tabela 6.

**Tabela 5 - Parâmetros para eletrofiação da solução ácido acético 90% e quitosana 2%**

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (% - m.V<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tensão (kV)</b>	<b>Fluxo da solução (mL.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distância de trabalho (cm)</b>
01	2	15	0,5	15
02	2	20	0,4	20
03	2	24	0,4	5
04	2	20	0,4	8
05	2	24	0,3	5
06	2	24	0,4	10
07	2	24	0,4	15
08	2	24	0,4	20

**Tabela 6 – Parâmetros para eletrofiação da solução de quitosana 3 % em Ac/AF (70/30)**

<b>Amostra</b>	<b>Concentração (% - m.V<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tensão (kV)</b>	<b>Fluxo da solução (mL.h<sup>-1</sup>)</b>	<b>Distância de trabalho (cm)</b>
9	3	24	0,4	10
10	3	24	0,4	15

#### 5.2.4 Análise morfológica

Nesse respectivo trabalho, todos os materiais coletados durante os experimentos de eletrofiação da quitosana, foram analisados por meio do uso de um microscópio ótico digital portátil, com aumentos de 50 e 500 vezes. Dois experimentos foram escolhidos para serem analisados, utilizando-se a técnica de microscopia eletrônica de varredura (MEV), obtidas em um equipamento marca FEI, modelo Quanta 200, presente no Laboratório de Microscopia Eletrônica e Microanálise, LMEM, da Universidade Estadual de Londrina, UEL. As amostras foram previamente recobertas durante 198 s com uma fina camada de ouro, com espessura de aproximadamente 30 nm, usando o evaporador de ouro, Sputter Coater, BAL-TEC SCD 050. As micrografias foram obtidas usando a potência do feixe de elétrons 30 KV. A temperatura foi mantida constante em 21 °C.

## 6 RESULTADOS E DISCUSSÃO

### 6.1 TESTES DE SOLUBILIDADE DA QUITOSANA EM VARIADOS SOLVENTES

Nesse respectivo trabalho, foram realizados testes de solubilidade da quitosana em diversos solventes, a fim de comparar os resultados aqui obtidos com as informações encontradas na literatura estudada durante o desenvolvimento desse trabalho. A quitosana não é solúvel em água, meios alcalinos, e solventes orgânicos. Esse fato dificulta bastante o preparo de soluções desse polímero, pois o número de solventes disponíveis para isso fica muito limitado. Porém, a QTS é solúvel em soluções ácidas aquosas, tal como HAc, AF; também se solubiliza em alguns ácidos inorgânicos como: ácido nítrico, perclórico e fosfórico (DUAN et al., 2004; ANDRADE, 2012; BIZARRIA, 2012; MIN et al., 2004; NAAZ, 2013; NISTA; MELO, MEI, 2015; SCHUEREN et al., 2012; DALLAN, 2005; CAMPANA-FILHO et al., 2007). Um ácido que tem destacado potencial de solubilizar a quitosana é o ácido trifluoroacético (TFA) (OHKAWA et al., 2004; ANDRADE, 2012; SATO, 2015). Esses ácidos conseguem solubilizar a quitosana, devido à protonação dos grupos aminos, presentes ao longo de sua cadeia polimérica, dando origem ao íon positivo ( $\text{NH}_3^+$ ) na solução (DALLAN, 2005).

Assim nesse estudo foram realizados testes de solubilidade com HAc puro, solução aquosa de ácido acético a 90%, e misturas de AF e HAc (50/50 e 70/30 – v/v) cujas condições experimentais usadas nos testes foram apresentadas na Tabela 3. Não foi possível realizar testes de solubilidade usando o TFA durante a execução desse trabalho. Outros parâmetros analisados nos testes foram a concentração de quitosana na solução, e conseqüentemente sua viscosidade. Nos estudos apontados na literatura, os pesquisadores conseguiram preparar soluções da QTS pura, na faixa de 1 a 7%, com viscosidade aceitável para realizar os testes de eletrofição (OHKAWA et al., 2004; GENG et al., 2005; KLOSSNER et al., 2008; ANDRADE, 2012; BIZARRIA, 2012). Na literatura evidencia-se o uso mais frequente do HAc e do TFA para preparação de soluções de QTS.

Devido ao fácil acesso e à frequência de relatos na literatura, e de certa simplicidade em solubilizar a quitosana em ácido acético, neste trabalho foi escolhido primeiramente o HAc e posteriormente adquiriu-se AF, como solventes para os testes de solubilidade.

Mesmo seguindo alguns procedimentos descritos na literatura, na tentativa de solubilizar a QTS, ocorreram diversas dificuldades nesse estudo. Primeiro utilizou-se a solução aquosa de HAc na concentração de  $1 \text{ mol.L}^{-1}$  (NISTA; MELO; MEI, 2015). Nessa circunstância, conseguiu-se atingir concentrações de até 7 %, porém, com muita dificuldade, pois já a partir de 3 %, a solução tornava-se altamente viscosa. Assim, foi necessário aquecer o sistema até cerca de  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ , para solubilizar e atingir concentrações de até 7 %. Entretanto, a solução mudou de coloração de amarela (característica da quitosana) para marrom, indicando que a quitosana pode ter sofrido degradação.

Em outra metodologia adotada, Geng et al. (2005) conseguiu solubilizar e eletrofiar, QTS em solução aquosa de HAc a 90 %, alcançando a concentração de 7% e obtendo fibras. No entanto, em nosso estudo, foi verificado que em concentrações acima de 2 % de QTS, as soluções tornavam-se muito viscosas, o que impossibilitaria o processo de eletrofiação. Assim, optou-se por preparar solução com 2 % de QTS (m/V), para os posteriores testes de eletrofiação. Os autores constataram também que ao utilizarem soluções aquosas de HAc acima de 90 %, a solubilização da quitosana não ocorreu corretamente. Tentou-se nesse trabalho solubilizar a QTS em HAc puro, porém, realmente foi confirmada essa afirmação de que a quitosana não solubilizaria completamente no solvente.

Por fim, optou-se por utilizar como solvente a mistura de HAc e AF, em duas proporções 50/50 e 70/30 (V/V) respectivamente (SCHUEREN et al., 2012). Novamente o procedimento ocorreu com certa dificuldade. Para atingir concentrações maiores que 3 %, foi necessário aquecer a solução na temperatura de aproximadamente  $60 \text{ }^\circ\text{C}$ . Assim sendo, novamente ocorreu a mudança de cor e possível degradação da quitosana. Para os testes de eletrofiação optou-se por utilizar soluções com concentração de 3 % de QTS nas duas proporções (50/50 e 70/30). A proporção com maior quantidade de HAc mostrou-se mais eficiente na solubilização da quitosana.

## 6.2 DETERMINAÇÃO DA MASSA MOLAR VISCOSIMÉTRICA DA QUITOSANA

A massa molar viscosimétrica de um polímero pode ser determinada pela equação de Mark-Khun-Houwink-Sakurada (equação 1 – pg. 40). Os parâmetros  $a$  e  $K$  dessa equação são constantes para um determinado par polímero-solvente e para

uma determinada temperatura. No caso da quitosana com GD de 85%, em solução ácida aquosa, os parâmetros utilizados foram iguais a 0,85 e  $k = 1,38 \times 10^{-2} \text{ cm}^3 \cdot \text{g}^{-1}$ , respectivamente, a 25 °C (GAMZAZADE, 1985 apud WANG et al., 1991).

A viscosidade intrínseca pode ser obtida a partir do método de viscosimetria de soluções diluídas, sendo determinado por meio das curvas de viscosidade reduzida e inerente, em função da concentração da solução polimérica, em diferentes diluições, extrapoladas à concentração zero (LUCAS; SOARES; MONTEIRO, 2001). Para isso, inicialmente foi necessário determinar os tempos de escoamento do solvente puro e da solução polimérica, em diferentes diluições e a temperatura constante.

Os resultados de tempo de escoamento, obtidos nesse trabalho, são apresentados na Tabela 7. Pode ser observada uma diminuição do tempo de escoamento à medida que a solução torna-se mais diluída. A partir desses dados experimentais foram determinadas as viscosidades relativa, específica, reduzida e inerente (equações 4 e 5), cujos resultados são apresentados na Tabela 8.

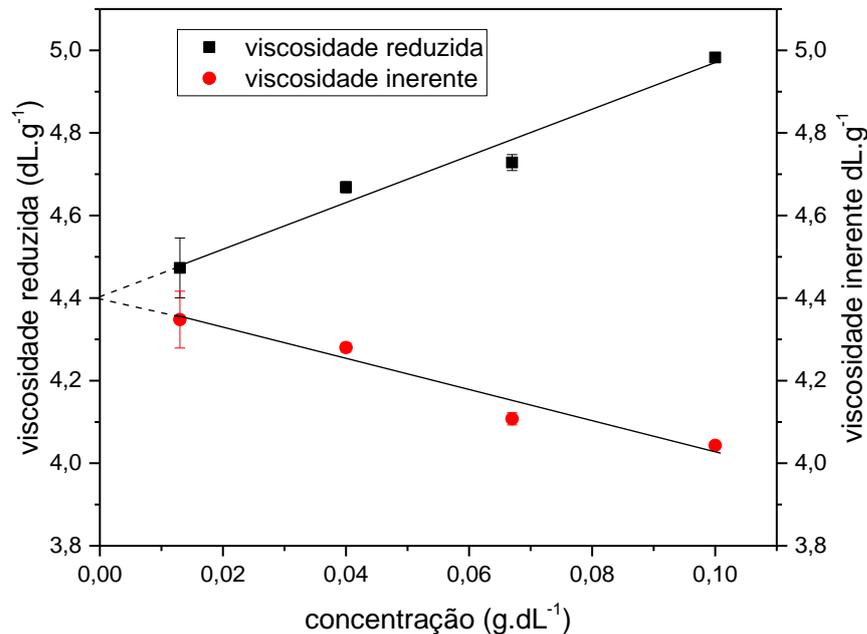
**Tabela 7: Tempos de escoamento das soluções ácidas aquosas de quitosana e do solvente puro (T= 25 °C)**

<b>Solução de Quitosana (g.dL<sup>-1</sup>)</b>	<b>Tempo 1 (s)</b>	<b>Tempo 2 (s)</b>	<b>Tempo 3 (s)</b>	<b>Tempo 4 (s)</b>	<b>Tempo 5 (s)</b>
<b>0,100</b>	162,19	162,32	162,26	162,45	162,41
<b>0,067</b>	142,55	142,69	142,50	142,85	142,77
<b>0,040</b>	128,52	128,51	128,64	128,58	128,62
<b>0,020</b>	117,15	117,85	117,36	117,98	117,31
<b>0,013</b>	114,55	114,54	114,66	114,67	114,75
<b>Ac 2 % / NaAc 0,2 mol.L<sup>-1</sup> (Solvente puro)</b>	108,23	108,35	108,31	108,38	108,44

**Tabela 8: Determinação das viscosidades relativa ( $\eta_r$ ), específica ( $\eta_{sp}$ ), reduzida ( $\eta_{red}$ ) e inerente ( $\eta_{in}$ ), para soluções Ac aquosas de quitosana ( $T = 25^\circ\text{C}$ )**

Concentração ( $\text{g.dL}^{-1}$ )	Viscosidade relativa ( $\eta_r$ )	Viscosidade específica ( $\eta_{sp}$ )	Viscosidade reduzida ( $\eta_{red}$ ) ( $\text{dL.g}^{-1}$ )	Viscosidade inerente ( $\eta_{in}$ ) ( $\text{dL.g}^{-1}$ )
<b>0,100</b>	$1,50 \pm 0,0008$	$0,50 \pm 0,0008$	$4,98 \pm 0,0097$	$4,04 \pm 0,0065$
<b>0,067</b>	$1,32 \pm 0,0015$	$0,32 \pm 0,0015$	$4,73 \pm 0,0192$	$4,11 \pm 0,0147$
<b>0,040</b>	$1,19 \pm 0,0005$	$0,19 \pm 0,0005$	$4,67 \pm 0,0134$	$4,28 \pm 0,0111$
<b>0,020</b>	$1,08 \pm 0,0035$	$0,08 \pm 0,0035$	$4,24 \pm 0,1674$	$4,07 \pm 0,1543$
<b>0,013</b>	$1,06 \pm 0,0012$	$0,06 \pm 0,0012$	$4,47 \pm 0,0725$	$4,35 \pm 0,0688$

Com base nos valores de viscosidade reduzida e de viscosidade inerente, apresentadas na Tabela 8, construiu-se um gráfico dessas variáveis em função da concentração (Gráfico 1). Essas curvas foram extrapoladas para a condição de diluição infinita. Assim, determinou-se a viscosidade intrínseca da quitosana, cujo valor foi de  $440,438 \text{ cm}^3.\text{g}^{-1}$ . A partir do valor da viscosidade intrínseca, determinou-se a massa molar viscosimétrica da quitosana, utilizando a equação de Mark-Kuhn-Houwink-Sakurada (equação 1), cujo valor foi de aproximadamente  $198,99 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ . Pelo fato da quitosana ser um polieletrólito, nesse caso com GD de 85 %, pode-se considerar que a sua massa molar viscosimétrica estimada possui um valor alto. Por isso que, mesmo em concentrações relativamente baixas, a quitosana usada nesse trabalho apresenta viscosidade alta.



**Gráfico 1: Viscosidade reduzida (dL.g<sup>-1</sup>) e viscosidade inerente (dL.g<sup>-1</sup>), em função da concentração de soluções Ac aquosas de Quitosana, na temperatura de 25 °C.**

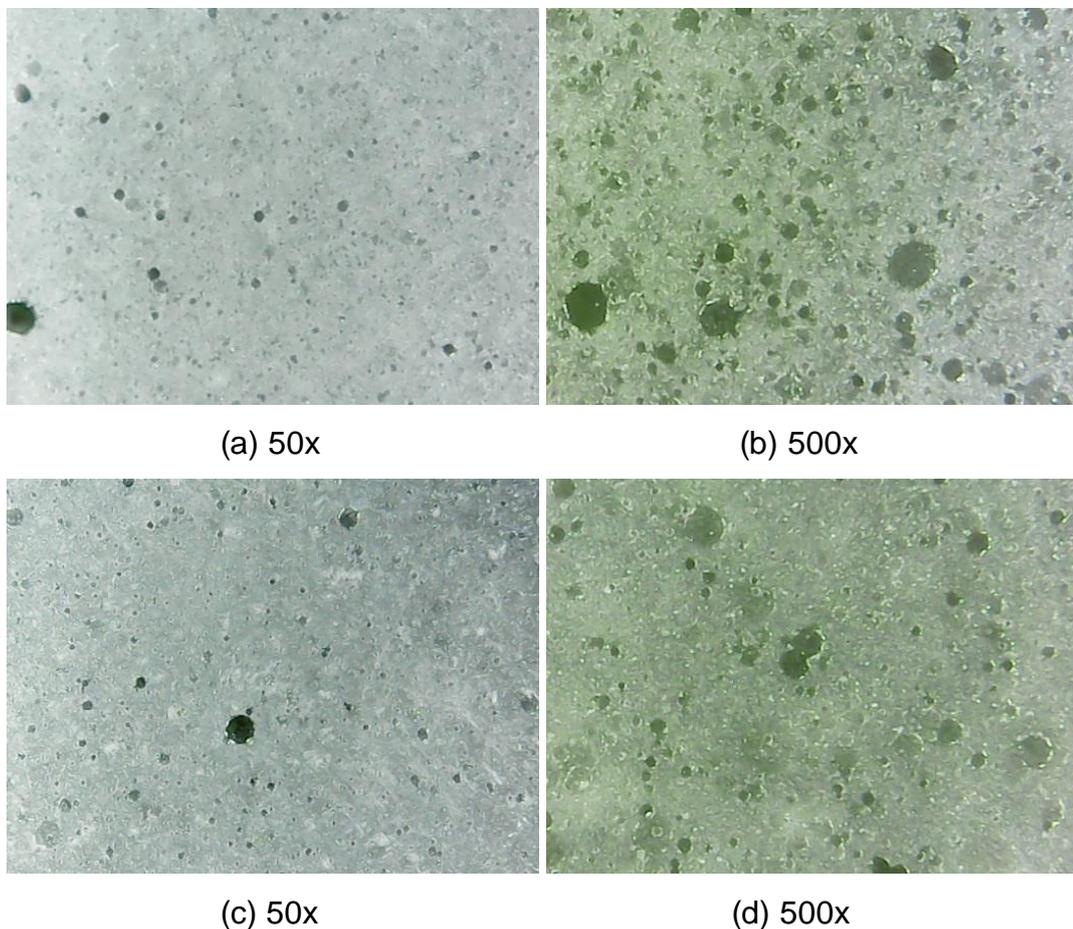
### 6.3 ELETROFIAÇÃO

Como foi apresentado no referencial teórico, existem muitas pesquisas sobre a eletrofiação de quitosana. Tratando-se de um polímero de difícil dissolução, como já foi mencionando anteriormente, a maioria dos pesquisadores optaram por trabalhar com blendas poliméricas, principalmente a mistura de QTS e PEO.

Em nosso trabalho o foco principal foi a tentativa de eletrofiar a quitosana pura. Inicialmente tentou-se reproduzir alguns métodos estudados na literatura, assim sendo, a primeira eletrofiação considerada como fase exploratória, foi usando solução de HAc 1 mol.L<sup>-1</sup> com 2 % de QTS (m/V). Entretanto, não foi observado nenhum indício de formação de fibras no coletor. Realizou-se uma análise visual no microscópio óptico digital, com aumento de 50 – 500 vezes, e foi observado que no coletor depositou-se apenas uma massa polimérica, aparentando uma “espuma” e não uma manta fibrilica, como era esperado. As primeiras imagens, referentes a esse experimento não foram salvas, apenas observadas.

Diante dessa dificuldade, optou-se por seguir a metodologia utilizada por Geng et al. (2005), no qual foi preparada solução aquosa de HAc a 90 %. Mas como já mencionado anteriormente, em nosso trabalho, observou-se que nessas condições, as soluções de quitosana com concentrações maiores que 3 % tornavam-se altamente viscosas. Nessas circunstâncias não seria possível eletrofiar a solução, já que a mesma não conseguiria passar pelo capilar para ser eletrofiado. Assim, tentou-se realizar o teste de eletrofiação com solução de QTS a 2 %, que já se apresentava viscosa, mas não o suficiente para entupir a agulha. Os parâmetros experimentais utilizados para realizar esses procedimentos foram demonstrados na Tabela 5 (amostras 1-8). Nessa etapa, também não foram obtidas fibras, pois novamente no coletor só foi depositado a massa espumosa, e não fibras. Entretanto, Geng et al. (2005) relataram com sucesso a eletrofiação da solução HAc 90% na concentração de 7 %; os pesquisadores conseguiram fibras com diâmetro médio de 130 nm. Comparando o estudo de Geng e sua equipe com esse trabalho, as maiores diferenças no procedimento estão na tensão aplicada: Geng et al. (2005) utilizaram 40 kV, no entanto, o equipamento disponível para esse respectivo estudo possui limite de tensão de 25 kV. Acredita-se assim, que a tensão aplicada ao sistema não foi o suficiente para ultrapassar a tensão superficial, tanto da água ( $72,8 \text{ mN.m}^{-1}$ ), quanto do ácido acético ( $26,9 \text{ mN.m}^{-1}$ ). Para tentar aumentar o campo elétrico, testou-se a eletrofiação usando baixos valores de distâncias de trabalho, mas esse déficit na tensão aplicada, juntamente com as distâncias muito pequenas, prejudicaram a eletrofiação, pois o ponto de ebulição da água ( $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ) e do HAc ( $118,1 \text{ }^\circ\text{C}$ ) são relativamente altos, necessitando de maior tensão e maiores distâncias, para que ocorra a evaporação dos solvente, possibilitando a formação de fibras no coletor. A concentração também foi outra variável que pode ter contribuído significativamente para a não formação de fibras nesse trabalho. Mesmo que a solução de QTS na concentração de 2 % tenha ficado com viscosa suficiente para ser usada no experimento de eletrofiação, provavelmente a mesma não possuía quantidade em massa de polímero suficiente para ocorrer o emaranhamento das cadeias de quitosana, e assim favorecer a formação do jato e de fibras no processo. Como foi constatado na literatura, a maioria dos autores teve dificuldades para eletrofiar quitosana pura, quando ácido acético foi utilizado como solvente. (OHKAWA et al., 2004; DUAN et al., 2004; GENG et al., 2005; KLOSSNER et al., 2008; ANDRADE, 2012; BIZARRIA, 2012 NISTA; MELO, MEI, 2015).

Outro experimento foi realizado, no qual se utilizou um sistema de solventes com HAc/AF nas proporções (50/50 e 70/30 – V/V). Nos testes de solubilidade, a proporção 70/30 destacou-se na solubilidade da QTS, em relação à proporção de 50/50. Assim, optou-se por usar a proporção de HAc/AF 70/30 e testar seus efeitos no processo de eletrofiação, a fim de tentar obter fibras de quitosana. Porém mais uma vez, as fibras não foram formadas, somente a mesma massa de aparência espumosa foi observada nos testes anteriores e demonstrada na Figura 8. Os parâmetros experimentais usados nesse processo de eletrofiação foram apresentados na Tabela 6 (amostras 9 e 10).



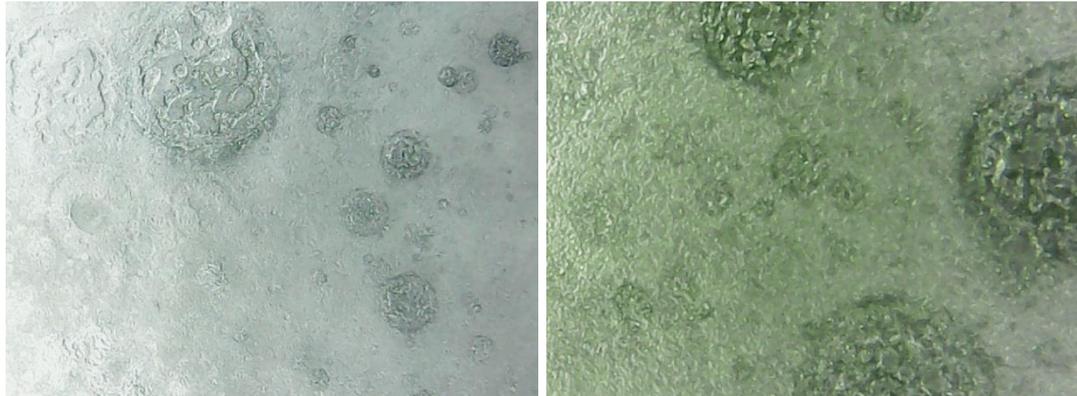
**Figura 8:** Imagem de microscópio óptico digital 50x e 500x de material eletrofiado de solução de QTS 3 % em HAc/AF (70/30) nas seguintes condições: amostra 10 (a) e (b)  $0,4 \text{ ml.h}^{-1}$ , 10 cm, 24 kv, 15 min; amostra 11 (c) e (d)  $0,4 \text{ ml.h}^{-1}$ , 15 cm, 24 kv, 15 min.

Ohkawa et al. (2004), constataram em seu estudo que soluções de quitosana em misturas de ácido trifluoroacético aditivado com diclorometano

(TFA/DCM), em relação a outros ácidos orgânicos estudados, foi a única solução que ao ser eletrofiada, foi possível obter fibras no coletor.

Uma alternativa muito discutida na literatura é a vantagem de se misturar quitosana com outros polímeros, a fim de melhorar sua eletrofiabilidade, favorecendo o aparecimento de fibras no coletor. Como já mencionado, o PEO é o polímero mais utilizado para se produzir blendas com quitosana (DUAN et al., 2004; KLOSSNER et al., 2008; BIZARRIA, 2012; NAZZ, 2013; NISTA; MELO, MEI, 2015). No entanto, esse material não estava disponível para realizar testes nesse respectivo trabalho. Então, optou-se por seguir o procedimento de Schueren et. al (2012), no qual misturou-se quitosana com PCL. Esses pesquisadores conseguiram eletrofiar fibras com espessura média de 203 nm e morfologia arredondada, sem a presença de contas. A equipe destacou também que as melhores condições usadas foram soluções HAc/AF – 30/70, 8 % PCL (m/V) e quitosana a 10 % em relação à massa de PCL (m/m), tensão aplicada de 25 kV, fluxo de  $0,6 \text{ mL.h}^{-1}$  e distância de trabalho de 12,5 cm. Partindo dessa referência, foram realizados experimentos, na tentativa de eletrofiar soluções de 16 % PCL em HAc/AF – 30/70, e contendo 10 % de QTS em massa, em relação ao PCL, em condições parecidas com trabalho de Schueren et. al (2012), tal como solução de PCL puro no mesmo sistema de solvente.

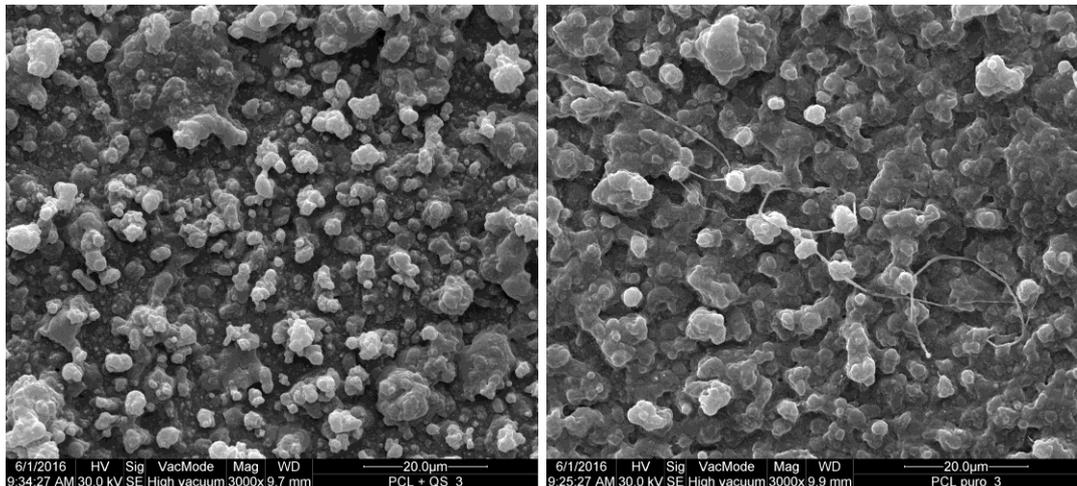
Para esses testes, foram realizadas análises usando o microscópio ótico digital e análises de MEV, cujas imagens das micrografias são apresentadas nas Figuras 9 e 10, respectivamente. Porém, como pode ser verificado, novamente não ocorreu a formação de fibras. No entanto, analisando as imagens de MEV do PCL puro, percebe-se que ocorreu uma leve tendência à formação de fibras, Percebe-se também que com a adição de 10 % de QTS, novamente a eletrofiabilidade da solução foi modificada e a tendência para formar fibras desapareceu. Durante a execução desse trabalho não foi possível testar outras condições experimentais para estudar a eletrofiabilidade da QTS com PCL.



(a) 50x

(b) 500x

**Figura 9:** Imagem de microscópio óptico digital 50x e 500x de material eletrofiado de solução de PCL 16 % com adição de QTS 10 % (m/m) em HAc/AF (30/70) nas seguintes condições: (a) e (b)  $0,6 \text{ ml.h}^{-1}$ , 30 cm, 24 kv, 10 min.



(a)

(b)

**Figura 10:** Imagem de micrografia de MEV de fibras de PCL 16 % com adição de QTS 10 % (m/m) em HAc/AF (30/70) eletrofiadas, com aumento de 3000x.

Considerando o que foi relatado por Geng et al. (2005), no qual sua equipe só conseguiu eletrofiar fibras de solução de QTS em HAc 90 % usando quitosana com MMw. Em nosso trabalho, após a determinação da MMv da quitosana estudada, o valor estimado em  $198,99 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ , mostra que a mesma apresenta HMw. Esse fato pode ter contribuído para as dificuldades encontradas no processo experimental para obter fibras nesse respectivo trabalho, nas diferentes situações testadas. Como relatado na literatura, Dallan (2005) constatou que a quitosana com alta massa molar passa a apresentar viscosidade muito alta, mesmo em baixas concentrações, devido à protonação dos grupos amina, presentes ao longo da

cadeia polimérica. Nessas condições o emaranhamento entre as cadeias poliméricas pode ser ainda muito baixo, mesmo que a viscosidade seja alta, impedindo a formação de um jato estável durante o processo de eletrofição. Acredita-se que talvez utilizando uma quitosana com MMw ou LMw, as soluções poderiam atingir concentrações maiores e seriam passíveis de eletrofiar. Outra possibilidade seria utilizar o TFA como solvente, pois na literatura esse solvente demonstrou ser mais eficiente para solubilizar a quitosana.

A tensão superficial da água, HAc e AF (72,8, 26,9 e 37 mN.m<sup>-1</sup>) e os seus respectivos pontos de ebulição (100, 118,1 e 100 °C), também são fatores que podem ter contribuído para não se obter fibras de quitosana, mas sim a prevalência na formação de grânulos, como observado nas imagens de micrografia de MEV, que aparenta uma massa espumosa (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). A água apresenta alta tensão superficial e alto ponto de ebulição. Assim, mesmo que sua constante dielétrica seja alta (80), essa propriedade não é suficiente para fazer com que as cargas elétricas depositadas na gota, submetida à alta tensão, seja suficiente para romper a tensão superficial da água e formar fibras (BHARDWAJ; KUNDU, 2010). Além disso, a alta temperatura de ebulição desse solvente dificultaria a secagem da fibra (se tivesse sido formada), antes de atingir o coletor. Por outro lado, mesmo que o HAc e AF apresentem valores de tensão superficial relativamente baixas, favorecendo a formação do jato, as suas constantes dielétricas não são altas (6,2 para o HAc e 58 para o AF) o que influencia na estabilidade do jato formado; ainda, as suas temperaturas de ebulição são relativamente altas, dificultando a secagem da fibra antes de mesma atingir o coletor.

Provavelmente, outro fator que pode ser considerado como limitante desse processo foi o valor máximo que a fonte de tensão usada nesse trabalho pode atingir (25 kV). Alguns estudos nos quais foi possível obter fibras de QTS pura, foram empregados valores de tensão maiores que 30 kV (GENG et al., 2005; ANDRADE, 2012). Nas pesquisas relatadas, nas quais foi possível eletrofiar a quitosana em tensões mais baixas, os autores comentam que usaram quitosana de massa molar baixa/média ou menor grau de desacetilação, comparado à quitosana estudada neste trabalho (OHKAWA et al., 2004; KLOSSNER et al., 2008; SCHUEREN et al., 2012; BIZARRIA, 2012; NISTA; MELO, MEI, 2015).

## 7 CONCLUSÃO

No presente trabalho, foi possível apenas preparar soluções ácidas de QTS pura, com concentrações máximas de 3 %. Em concentrações acima de 3 % as soluções tornaram-se muito viscosas, impossibilitando realizar experimentos de eletrofição.

A MMv da QTS usada nesse trabalho foi determinada a partir do método de viscosimetria de soluções diluídas, usando a equação Mark-Khun-Houwink-Sakurada. O valor estimado para a sua massa molar foi de  $198,99 \times 10^3 \text{ g.mol}^{-1}$ . Assim, verificou-se que a quitosana utilizada possui massa molar alta. Esse parâmetro pode ter contribuído significativamente na dificuldade de solubilizar e de eletrofiar as soluções de quitosana estudadas. Considera-se também que a limitação da voltagem máxima de trabalho da fonte de tensão usada, pode ter contribuído para a não formação de fibras de quitosana, nas condições experimentais estudadas.

### 7.1 PERSPECTIVAS FUTURAS

Para continuidade desse trabalho, tem-se como proposta a realização de um estudo envolvendo soluções de quitosana com massa molar média e baixa, a fim de obter maiores concentrações, melhorando a relação de concentração/viscosidade da solução, e conseqüentemente, melhorando a eletrofiabilidade da mesma. Também seria interessante testar o solvente TFA nos experimentos de eletrofição. Além disso, poder-se-ia tentar utilizar uma fonte de tensão que pudesse alcançar valores mais altos de tensão, para que o campo elétrico formado pudesse ser capaz de formar um jato contínuo durante a eletrofição.

## REFERÊNCIAS

- ADOMAVIČIŪTĖ, Erika; MILAŠIUS, Rimvydas. The influence of applied voltage on poly (vinyl alcohol)(PVA) nanofibre diameter. **Fibres & Textiles in Eastern Europe**, v. 15, n. 5-6, p. 63, 2007.
- AHMED, F. E.; LALIA, Boor S.; HASHAIKEH, Raed. A review on electrospinning for membrane fabrication: Challenges and applications. **Desalination**, v. 356, p. 15-30, 2015.
- ALBUQUERQUE, Roberta. B. de. et al. Perspectiva e potencial aplicação de quitosana como inibidor de *Listeria Monocytogenes* em produtos cárneos. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 10, n. 5, p. 260-274, 2009.
- ANDRADE, Sânia M. B. de. **Eletrofição e caracterização de membranas biopoliméricas a base de quitosana extraídas dos exoesqueletos de crustáceos**. 2012. 131 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Mecânica, Centro Tecnologia, Universidade Federal do Rio Grande do Norte, Natal, 2012.
- BAPTISTA, A. C.; BORGES, J. P.; FERREIRA, I. Produção de Biobaterias a partir de Membranas obtidas pela Técnica de Electrofição. **Ciência & Tecnologia dos Materiais**, v. 22, n. 1, 2010.
- BENINI, Kelly C. C. de C. Compósitos de nanocelulose/PHBV: manta microfibrilica por eletrofição. 2015.
- BIZARRIA, Maria T. M. **Montagem de equipamento, desenvolvimento, caracterização e aplicações médico-farmacológicas de nanofibras eletrofiadas à base de blendas de quitosana**. 2012. 140 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2012.
- BHARDWAJ, Nandana; KUNDU, Subhas C. Electrospinning: a fascinating fiber fabrication technique. **Biotechnology advances**, v. 28, n. 3, p. 325-347, 2010.
- BORSCHIVER, Suzana; et al. Patenteamento em Nanotecnologia: Estudo do Setor de Materiais Poliméricos Nanoestruturados. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 4, p. 245-248, 2005.
- BRANCIFORTI, Marcia C. et al. Characterization of nano-structured poly (D, L-lactic acid) nonwoven mats obtained from different solutions by electrospinning. **Journal of Macromolecular Science, Part B**, v. 48, n. 6, p. 1222-1240, 2009.
- BUCHKO, Christopher J. et al. Processing and microstructural characterization of porous biocompatible protein polymer thin films. **Polymer**, v. 40, n. 26, p. 7397-7407, 1999.
- CAMPANA-FILHO, Sergio P. et al. Extração, estruturas e propriedades de alpha-e beta-quitina. **Química Nova**, v. 30, n. 3, p. 644, 2007.

CANEVAROLO JR., Sebastião V. **Ciência dos polímeros**: um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber Editora, 2006.

COOLEY, J. F. Apparatus for electrically dispersing fluids. USA. US Patent 692631 1902.

COSTA, Lígia. M.; BRETAS, Rosário. E.; FILHO, Gregorio. Caracterização de filmes de PVDF- $\beta$  obtidos por diferentes técnicas. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 19, n.3, p.183-189, 2009.

COSTA, Rodrigo. G. F., et al. Eletrofiação de Polímeros em Solução: parte I: fundamentação Teórica. **Polímeros**, 2012. 22: p. 170-177.

CRAVEIRO, Afrânio de A.; CRAVEIRO, Alexandre C.; QUEIROZ, Danilo C. **Quitosana**: a fibra do futuro. Fortaleza: Padetec, 1999.

CHRONAKIS, Ioannis S. Novel nanocomposites and nanoceramics based on polymer nanofibers using electrospinning process: a review. **Journal of Materials Processing Technology**, v. 167, n. 2, p. 283-293, 2005.

DALLAN, Paula R. M. **Síntese e caracterização de membranas de quitosana para aplicação na regeneração de pelec**. 2005. 212 f. Tese (Doutorado) - Curso de Engenharia Química, Faculdade de Engenharia Química, Universidade Estadual de Campinas, Campinas, 2005.

DE PAOLI, Marco A. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. versão on-line (revisada). Editada por João Carlos de Andrade, 2008.

DEITZEL, J. M. et al. Electrospinning of polymer nanofibers with specific surface chemistry. **Polymer**, v. 43, n. 3, p. 1025-1029, 2002.

DIAS, Kleydiane Braqa et al. Chitin and chitosan. characteristics, uses and production current perspectives. **J. Biotec. Biodivers**, v. 4, n. 3, p. 184-191, 2013.

DOSHI, Jayesh; RENEKER, Darrell H. Electrospinning Process and Applications of Electrospun Fibers. **Journal of Electrostatics**, v. 35, p. 151-160, 1995.

DUAN, Bin et al. Electrospinning of chitosan solutions in acetic acid with poly (ethylene oxide). **Journal of Biomaterials Science, Polymer Edition**, v. 15, n. 6, p. 797-811, 2004.

ELMARCO® NANO FOR LIFE. Disponível em: <<http://www.elmarco.com/electrospinning/key-features-of-nanofibers/>>. Acesso em 22/04/2016.

EIRAS, Carla; et al. Nanocompósitos eletroativos de poli-o-metoxianilina e polissacarídeos naturais. **Química Nova**, v. 30, n. 5, p. 1158-1162, 2007.

FONG, H.; CHUN, I.; RENEKER, D. H. Beaded nanofibers formed during electrospinning. **Polymer**, v. 40, n. 16, p. 4585-4592, 1999.

FAJARDO, André R. et al. Time-and pH-dependent self-rearrangement of a swollen polymer network based on polyelectrolytes complexes of chitosan/chondroitin sulfate. **Carbohydrate Polymers**, v. 80, n. 3, p. 934-943, 2010.

FALCONE, Daniele M. B.; AGNELLI, José A. M.; FARIA, Leandro I. L. Panorama Setorial e Perspectivas na Área de Polímeros Biodegradáveis. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 17, n. 1, p. 5-9, 2007.

FINKLER, Maria; et al. Compósitos de HDPE com Resíduos de Fibras Têxteis. Parte I: Caracterização Mecânica. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 15, n. 3, p. 171-175, 2005.

FORMOLO, Michele. C.; et al. Poliidroxiálconoatos: biopoliésteres produzidos a partir de fontes renováveis. **Revista Saúde e ambiente / Health and Env. Journ**, v. 4, n.2, 2003.

FRANCHETTI, Sandra M. M.; MARCONATO José C. Polímeros biodegradáveis – uma solução parcial para diminuir a quantidade dos resíduos plásticos. **Química Nova**, v. 29, n. 4, 811-816, 2006.

FRANCO, Luciana de O. et al. Cunningamella elegans (IFM 46109) como fonte de quitina e quitosana. **Revista Analytica**, v. 4, n. 14, p. 40-44, 2005.

FRIDRIKH, S.; et al. Controlling the Fiber Diameter during Electrospinning. **Physical Review Letters**, v. 90, n. 14, 2003.

FUJIHARA, Kazutoshi et al. **An introduction to electrospinning and nanofibers**. Singapore: World Scientific, 2005.

GAMZAZADE, A. I. et al. Investigation of the hydrodynamic properties of chitosan solutions. **Acta Polymerica**, v. 36, n. 8, p. 420-424, 1985. In: WANG, Wei et al. Determination of the Mark-Houwink equation for chitosans with different degrees of deacetylation. **International Journal of Biological Macromolecules**, v. 13, n. 5, p. 281-285, 1991.

GENG, Xinying; et al. Electrospinning of chitosan dissolved in concentrated acetic acid solution. **Biomaterials**, v. 26, n. 27, p. 5427-5432, 2005.

GONÇALVES, Joel; et al. Caracterização das mantas de poli(3-hidroxi butirato) obtidas pelo método de eletrofiacção. In: Congresso Brasileiro de Polímeros, 10, 2009, Foz de Iguçu.

GUERRINI, Lilia M. et al. Eletrofiacção do poli (álcool vinílico) via solução aquosa. **Polímeros Ciência e Tecnologia**, v. 16, n. 4, p. 286, 2006.

GUERRINI, Lilia Muller et al. Electrospinning and characterization of polyamide 66 nanofibers with different molecular weights. **Materials Research**, v. 12, n. 2, p. 181-190, 2009.

GUO, Jian-Hwa; et al. Pharmaceutical applications of naturally occurring water-soluble polymers. **PSTT**, v. 1, n. 6, Set, 1998.

GUPTA, Pankaj et al. Electrospinning of linear homopolymers of poly (methyl methacrylate): exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in a good solvent. **Polymer**, v. 46, n. 13, p. 4799-4810, 2005.

HAGHI, A. K.; AKBARI, M. Trends in electrospinning of natural nanofibers. **Physica status solidi (a)**, v. 204, n. 6, p. 1830-1834, 2007.

HAYATI, I.; BAILEY, A. I.; TADROS, Th F. Investigations into the mechanisms of electrohydrodynamic spraying of liquids: I. Effect of electric field and the environment on pendant drops and factors affecting the formation of stable jets and atomization. **Journal of Colloid and Interface Science**, v. 117, n. 1, p. 205-221, 1987.

HSU, Fu-Yin et al. Electrospun hyaluronate–collagen nanofibrous matrix and the effects of varying the concentration of hyaluronate on the characteristics of foreskin fibroblast cells. **Acta biomaterialia**, v. 6, n. 6, p. 2140-2147, 2010.

HUANG, Zheng-Ming 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.

KLOSSNER, Rebecca R. et al. Correlation of chitosan's rheological properties and its ability to electrospin. **Biomacromolecules**, v. 9, n. 10, p. 2947-2953, 2008.

KULKARNI, Aditya; BAMBOLE, V. A.; MAHANWAR, P. A. Electrospinning of polymers, their modeling and applications. **Polymer-Plastics Technology and Engineering**, v. 49, n. 5, p. 427-441, 2010.

LEE, Kuen Y.; et al. Electrospinning of polysaccharides for regenerative medicine. **Advanced Drug Delivery Reviews**, v.61, p. 1020–1032, 2009.

LI, Dan; XIA, Younan. Electrospinning of nanofibers: reinventing the wheel?. **Advanced materials**, v. 16, n. 14, p. 1151-1170, 2004.

LUCAS, Elizabete F.; SOARES, B. G.; MONTEIRO, E. Caracterização de polímeros: determinação de peso molecular e análise térmica. Rio de Janeiro: e-papers, 2001. 125-145 p.

MA, Zhijun.; et al. Silver nanoparticles decorated, flexible SiO<sub>2</sub> nanofibers with long-term antibacterial effect as reusable wound cover. **Coll. Surf. A: Physicochem. Eng. Asp.**, v. 387, p. 57, 2011.

MANO, Eloisa B.; MENDES, Luís C. **Introdução a polímeros**. 2. ed. São Paulo: Editora Blucher, 1999.

MARICATO, Élia S. O. **Desenvolvimento de filmes de quitosana insolúveis em meio ácido com actividade antioxidante**. 2010. 82 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Bioquímica, Departamento de Química, Universidade de Aveiro, Aveiro, 2010.

MEDEIROS, Ivan L. et al. Inovação em Materiais: Estudo para Desenvolvimento de Escova Dental a partir de Polímeros Biodegradáveis. **Revista Matéria**, v. 10, n. 1, p. 1 – 7, 2005.

MEGELSKI, Silke et al. Micro-and nanostructured surface morphology on electrospun polymer fibers. **Macromolecules**, v. 35, n. 22, p. 8456-8466, 2002.

MELO, Etelino J, M. V. C. et al. Preparação de Nanofibras de Compósitos Poliméricos por Eletrofiação e sua Caracterização. 2012.

MERLINI, C.; et al. A. Electrically pressure sensitive poly(vinylidene fluoride)/polypyrrole electrospun mats. **RSC Advances**, v. 4, n. 30, p. 15749 - 15758, 2014.

MIN, Byung-Moo et al. Chitin and chitosan nanofibers: electrospinning of chitin and deacetylation of chitin nanofibers. **Polymer**, v. 45, n. 21, p. 7137-7142, 2004.

MOORE, Walter J. Físico-química. v. 2 São Paulo, SP: Edgard Blücher, 1976.

MORTON, W. J. Method of dispersing fluids. USA. Patent US 705,691 1902.

MOSES, H.; GREGORY, R.; MICHAEL, P. Electrospinning and electrically forced jets. II. Applications. **Physics of Fluids**, v. 13, n. 8, 2001.

MOURA, Catarina M. de; et al. Quitina e quitosana produzidas a partir de resíduos de camarão e siri: avaliação do processo em escala piloto. **Vetor**, Rio Grande, v.16: p.37-45, 2006.

MYORGANICCHEMISTRY. Disponível em:  
<<https://myorganicchemistry.wikispaces.com/Cellulose>>, acesso em 15 de maio de 2016.

NAAZ, Farha. **Fabrication of chitosan based nanofibers by electrospinning and their characterisation**. 2013. 48 f. Tese (Doutorado) - Curso de Biotechnology, Department Of Biotechnology And Medical Engineering, National Institute Of Technology Rourkela, India, 2013.

NISTA, Silvia V. G.; MELO, Thuanv de B.; MEI, Lucía H. I. Membranas de nanofibras mucoadesivas de quitosano/peo. **Revista Iberoamericana de Polímeros**, v. 16, n. 6, p. 288-294, 2015.

OLIVEIRA, Luís M. B. "**Automatização e controlo de um sistema de electrospinning**" 2011. 87 p. Tese de Mestrado (Mestrado em Engenharia Mecatrónica) Universidade do Minho Escola de Engenharia, Porto, 2011.

OHKAWA, Kousaku et al. Electrospinning of chitosan. **Macromolecular Rapid Communications**, v. 25, n. 18, p. 1600-1605, 2004.

PHAM, Quynh P.; SHARMA, Upma; MIKOS, Antonios G. Electrospinning of polymeric nanofibers for tissue engineering applications: a review. **Tissue engineering**, v. 12, n. 5, p. 1197-1211, 2006.

PITT, Fernando D.; BOING, Denis; BARROS, António A. C. Desenvolvimento histórico, científico e tecnológico de polímeros sintéticos e de fontes renováveis. **Revista da UNIFEBE**, n. 9, 2011.

RABEA, Entsar I. et al. Chitosan as antimicrobial agent: applications and mode of action. **Biomacromolecules**, v. 4, n. 6, p. 1457-1465, 2003.

RENEKER, Darrell H.; CHUN, Iksoo. Nanometre diameter fibres of polymer, produced by electrospinning. **Nanotechnology**, v. 7, n. 3, p. 216, 1996.

RIBEIRO, Clara et al. Optimization of edible coating composition to retard strawberry fruit senescence. **Postharvest Biology and Technology**, v. 44, n. 1, p. 63-70, 2007.

RINAUDO, M. Main properties and current applications of some polysaccharides as biomaterials. **Polymer International**, v. 57, p. 397-430, 2008.

ROBERTS, George A. F.; DOMSZY, Julian G. Determination of the viscometric constants for chitosan. *International Journal of Biological Macromolecules*, v. 4, n. 6, p. 374-377, 1982.

ROSA, Derval S., et al. Avaliação da Biodegradação de Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato), Poli- $\beta$ -(Hidroxibutirato-co-valerato) e Poli- $\epsilon$ -(caprolactona) em Solo Compostado. **Polímeros: Ciência e Tecnologia**, v. 12, n. 4, p. 311-317, 2002.

SALLES, Tais H. C; et al. Eletrofição de nanofibras de blendas de gelatina/PVP (poli (vinil pirrolidona)) a partir de soluções de água e ácido acético. 2013.

SANTOS, J. E. **Síntese, caracterização e estudos termoanalíticos de quitosana e bases de Schiff biopoliméricas**. 2004. 124f. Tese (Doutorado em Ciências), Departamento de Química, Universidade Federal de São Carlos, São Carlos, 2004.

SATO, Tabata Prado. **Obtenção e caracterização de nanofibras eletrofiadas via solução de quitosana com e sem inclusão de hidroxiapatita**. 2015. 89 f. Dissertação (Mestrado) - Curso de Odontologia, Instituto de Ciência e Tecnologia, Universidade Estadual Paulista, São José dos Campos, 2015.

SCHUEREN, Lien V. der et al. Polycaprolactone/chitosan blend nanofibres electrospun from an acetic acid/formic acid solvent system. **Carbohydrate Polymers**, v. 88, n. 4, p. 1221-1226, 2012.

SEGALA, K. et al. Estudo comparativo do efeito antimicrobiano de nanopartículas de prata incorporadas em nanofibras eletrofiadas de quitosana/poli-óxido de etileno. In:

CONGRESSO LATINO AMERICANO DE ÓRGÃOS ARTIFICIAIS E BIOMATERIAIS, 7, 2012, Natal.

SHALUMON, K.T., et al. Sodium alginate/poly(vinyl alcohol)/nano ZnO composite nanofibers for antibacterial wound dressings. **Int. J. Biolog. Macrom.**, v.49, p.247, 2011.

SILL, Travis J.; VON RECUM, Horst A. Electrospinning: applications in drug delivery and tissue engineering. **Biomaterials**, v. 29, n. 13, p. 1989-2006, 2008.

SILVA, Hélio. S. R. C.; SANTOS, Kátia. S. C. R. dos.; FERREIRA, Elizabeth I. Quitosana: derivados hidrossolúveis, aplicações farmacêuticas e avanços. *Química Nova*, v. 29, n. 4, p. 776, 2006.

SILVA, Deyse C. da. **A química e suas aplicações no mundo da moda: A história, criação, inovação e tecnologia dos processos têxteis.** Trabalho de conclusão de curso em Licenciatura em Química, Faculdade FORTIUM, Gama, DF, 2012.

SPILLERE, Luciana de C.; BEAUMORD, Antônio C. Formulação de uma hipótese global de situação de impacto para o parque industrial pesqueiro instalado em Itajaí e Navegantes-SC. **Eng. sanit. ambient**, v. 11, n. 4, p. 380-384, 2006.

SUBBIAH, Thandavamoorthy et al. Electrospinning of nanofibers. *Journal of Applied Polymer Science*, v. 96, n. 2, p. 557-569, 2005.

SUKIGARA, Sachiko et al. Regeneration of Bombyx mori silk by electrospinning—part 1: processing parameters and geometric properties. **Polymer**, v. 44, n. 19, p. 5721-5727, 2003.

TAN, S. H. et al. Systematic parameter study for ultra-fine fiber fabrication via electrospinning process. **Polymer**, v. 46, n. 16, p. 6128-6134, 2005.

TENG, Wee Lin et al. Concurrent production of chitin from shrimp shells and fungi. **Carbohydrate research**, v. 332, n. 3, p. 305-316, 2001.

TEO, W. E.; RAMAKRISHNA, S. A review on electrospinning design and nanofibre assemblies. **Nanotechnology**, v. 17, n. 14, p. R89, 2006.

THOMPSON, C. J. et al. Effects of parameters on nanofiber diameter determined from electrospinning model. **Polymer**, v. 48, n. 23, p. 6913-6922, 2007.

TONHI, Edivan; PLEPIS, Ana M. de G. Obtenção e caracterização de blendas colágeno-quitosana. **Química Nova**, v. 25, n. 6/A, p. 943-948, 2002.

UPPAL, Rohit et al. Hyaluronic acid nanofiber wound dressing—production, characterization, and in vivo behavior. **Journal of Biomedical Materials Research Part B: Applied Biomaterials**, v. 97, n. 1, p. 20-29, 2011.

VASCONCELOS, Andreanne G.; ARAUJO, Karla V.; SANTANA, Lucas de A. B. Polissacarídeos extraídos de algas marinhas e suas aplicações biotecnológicas: uma revisão. *Revista Brasileira de Inovação Tecnológica em Saúde*, v. 5, n. 3 , 2015.

ZHANG, Chunxue et al. Study on morphology of electrospun poly (vinyl alcohol) mats. **European polymer journal**, v. 41, n. 3, p. 423-432, 2005.

ZILLMER, Tatiane. A., VARELLA, Renato. F., ROSSETE, Amintas. N. Avaliação de algumas características físico-químicas da água do Ribeirão Salgadinho, Nova Xavantina-MT. **HOLOS Environment**, v.7, n.2, 2007.